

日 本 大 學  
工 學 研 究 所 彙 報

第 16 號

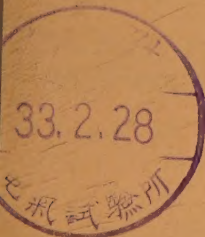
目	次	頁
油圧サーボモータの基礎的実験 (第1報)	伊 藤 堅	1
円管の中の流れの乱流拡散	斉 間 厚	6
粉末状混和材料のモルタル並にコンクリートに及ぼす影響に ついて (第1報)	堤好文・榎本文之丞・北田勇輔	10
酸化エチレン縮合体に関する研究 (第4報) ヒドロキシエチ ルセルローズ	池 村 糺	15
酸化エチレン縮合体に関する研究 (第5報) ヒドロキシエチ ル・ポリビニールアルコール (H.E.P.V.A.)	池 村 糺	21
白金電着に於ける電流能率に就いて	安房信輝・山本洋一	25
浄化下水による製紙用ドライヤーの腐蝕とその防止法に関す る研究 (第1報) 鉄の腐蝕に就いて	安房信輝・山本洋一	30
浄化下水による製紙用ドライヤーの腐蝕とその防止法に関す る研究 (第2報) 石鹼添加と陰極防蝕性の併用による防 蝕効果	安房信輝・山本洋一	35

昭和 32 年 12 月

U. of ILL. LIBRARY

AUG 7 1972

CHICAGO CIRCLE



JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY,  
NIHON UNIVERSITY

No. 16 December, 1957

CONTENTS

	Page
Experimental Investigations of a Hydraulic Servomotor....By Ken ITO..	1
Experiments on the Turbulent Diffusion in Pipe Flow.....	
..... By Atsushi SAIMA..	6
Effect of Adding Powdered Admixtures to Cement Mortar and Concrete (1st Report) .....	
By Yoshibumi TUTUMI, Bunnojō ENOMOTO and Yūsuke KITADA..	10
Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (4th Report) Hydroxyethyl Cellulose (3) .....	
By Tadashi IKEMURA..	15
Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (5th Report) Hydroxyethyl Polyvinyl Alcohol (1) .....	
By Tadashi IKEMURA..	21
A Study on the Current Efficiency of Chloroplatinic Acid Plating .....	
By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO..	25
Study of Corrosion due to Industrial Water (Purified Waste Water) of Paper Dryers and Methods of Prevention thereof. (1st Report) On the Corrosion of Iron ....	
By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO..	30
Study of Corrosion due to Industrial Water (Purified Waste Water) of Paper Dryers and Methods of Prevention thereof. (2nd Report) Effectiveness of Soap-Additives and Cathodic Protection Methods of Corrosion-Prevention .....	
By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO..	35

These publications are issued at irregular intervals. The authors alone are responsible for the contents of these reports.



# 油圧サーボモータの基礎的実験 (第1報)

伊 藤 堅\*

## Experimental Investigations of a Hydraulic Servomotor (1st Report)

By Ken ITO

This paper presents the results of experimental investigations on the dynamical characteristics of an integral-type hydraulic servomotor.

First, the author describes the results of measurements of the fundamental characteristics of the pilot valve and other equipment which were used in these experiments.

Then the frequency response of the servomotor with under lapped pilot valves and with a nearly ideal pilot valve, were measured.

Compared with the theoretical consideration, the experimental results can be concluded as follows;

1) The inertia effect of the oil in connecting pipes of a servomotor on its frequency characteristics is remarkable.

2) A servomotor with an underlapped pilot valve is not much inferior in frequency characteristics, when compared with an ideal pilot valve, if the supply pressure is high enough to overcome the static friction load.

### 1 緒 言

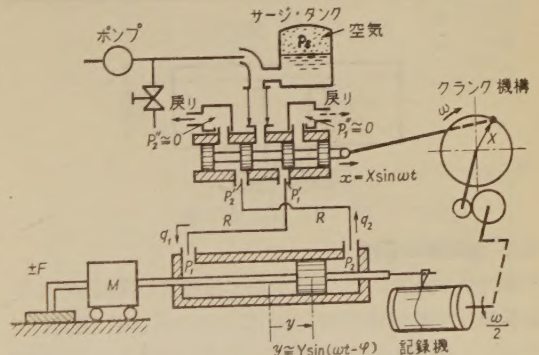
最近、倣い削り工作機械および自動車、航空機等の自動制御装置の操作部に、油圧サーボモータがよく利用されている。この案内弁形油圧サーボモータは100年以前に発明され、種々の大出力を発生させる装置として用いられて来たが、これに関する基礎研究の論文は甚だ数が少い。しかし、その反面、サーボモータの性能の面から考えると、この油圧サーボモータは他の電気式空気式のものにくらべて出力が大であり、動的には“トルク慣性比”が非常に大きいという利点をもっているので、応答の速さが必要である自動制御系の操作部として今後ますます利用されるであろうと考えられる。

この論文では現在行つてる案内弁形油圧サーボモータの周波数応答に関する実験の中で、今までに得られた二三の結果について報告する。実験に用いた案内弁は矩形のポートをもつもので、案内弁スプールとポートとの重合\*\*は理想的な場合である零重合と、2種の負重合のものについて実験を行い、操作シリンダにかかる負荷としては、慣性と静摩擦負荷とを考えた。

### 2 実験装置各部の性質

第1図は実験装置の概要である。装置は大別して油圧サーボモータ入力発信機記録機および負荷装置よりなつている。

この図でも大体わかるように、本文中に使用する記号を次の様に定める。



第1図 実験装置

$x$ :	案内弁スプールの変位	cm
$a$ :	案内弁矩形ポートの巾	cm
$\alpha$ :	案内弁ポートの流量係数	
$g$ :	重力加速度	$980\text{cm/s}^2$
$\gamma$ :	使用油の比重	$\text{kg/cm}^3$
$k$ :	案内弁係数	$\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{kg}^{1/2}$
$\delta, \nu$ :	ポートの面積	$\text{cm}^2$
$\Delta$ :	負の重合量	cm

\* 機械工学科

\*\* 附記参照

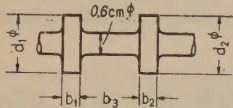
$p_s$ : 供給油圧	$\text{kgcm}^{-2}\text{G}$
$p_1, p_1', p_1''$ : 油圧	$\text{kgcm}^{-2}\text{G}$
$q_1, q_1', q_1''$ : 油の流量	$\text{cm}^3\text{s}^{-1}$
$R$ : 油導管の抵抗	$\text{kgscm}^{-5}$
$f$ : 油導管の断面積	$\text{cm}^2$
$l$ : 油導管の長さ	$\text{cm}$
$y$ : 操作ピストンの変位	$\text{cm}$
$A$ : 操作ピストンの有効断面積	$\text{cm}^2$
$M$ : 負荷の質量	$\text{kg}\text{s}^2\text{cm}^{-1}$
$F$ : 負荷の静摩擦	$\text{kg}$
$t$ : 時間	$\text{s}$
$\omega$ : 円周波数	$\text{s}^{-1}$

次に装置各位の基礎的な定数についてのべる。

(1) 案内弁および弁体

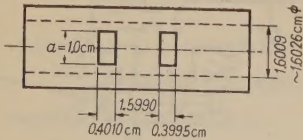
実験に用いた案内弁はほとんど理想的な弁（重合量  $\Delta \cong 0$ ）および負重合のあるもの  $\Delta \cong 0.05\text{cm}$ ,  $\Delta \cong 0.15\text{cm}$  の 2 種である。

弁体は、矩形ポートをもっている組立式のものである。ツイス社のホリゾンタルオペチメータで測定した弁および弁体の寸法を第 2 図と第 3 図に示す。



スプール No.	$d_1$ cm	$d_2$ cm	$b_1$ cm	$b_2$ cm
1	1.6008	1.6008	0.4005	0.4020
2	1.6009	1.6001	0.2980	0.2991
3	1.5990	1.5989	0.1009	0.1030

第 2 図 案内弁スプール



第 3 図 弁体

(2) 油導管の抵抗

案内弁と操作シリンダとを結ぶ油導管の抵抗  $R$  を平衡状態にて第 1 図の  $p_1'$ ,  $p_1$  および  $p_2$ ,  $p_2'$  実測して求めた。その結果、圧力降下と流量とはほとんど比例関係にあり

$$R = \frac{p_1' - p_1}{q_1} \text{ または } R = \frac{p_2 - p_2'}{q_2}$$

より  $R$  を算出した。ここでは  $q_1$ ,  $q_2$  は流量であり、 $p_1' - p_1$ ,  $p_2 - p_2'$  は油導管内における圧力降下である。なお  $R$  の値は温度により相当大きく変化する。

実験で使用した油は比重  $0.88 \times 10^{-3} \text{ kgcm}^{-3}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) の市販のスピンデル油を用いて、断面積  $0.28 \text{ cm}^2$  (内

径  $0.6 \text{ cm}$ )、長さ  $26 \text{ cm}$  の銅管の抵抗  $R$  を実測した結果次の値を得た。

$$R = 2.2 \times 10^{-2} \text{ kgscm}^{-5} \quad (25^\circ\text{C})$$

上記の標準導管のほかに、細くて長い銅管を作つたのでこの  $R$  をも実測した。

$$R = 2.4 \times 10^{-2} \text{ kgscm}^{-5} \quad (25^\circ\text{C})$$

この導管は断面積  $0.125 \text{ cm}^2$  (内径  $0.4 \text{ cm}$ )、長さ  $72 \text{ cm}$  のものである。

(3) 案内弁の係数  $k$  の測定

案内弁の係数  $k$  は、形式的には次の式で示される

$$k = \alpha a \sqrt{\frac{2g}{\tau}}$$

$k$  は弁ポートのコンダクタンスともいうべきものである。この  $k$  を導管の抵抗を測定した場合と同様に、平衡状態において、案内弁を通る油の流量  $q_1'$  および圧力降下  $p_s - p_1'$  を測定し、次の式により求めた。

$$k = \frac{q_1'}{(A+x) \sqrt{p_s - p_1'}}$$

ここで、 $A+x$  はポートの開きを示している。これは、スプールの変位  $x$  に負重合量  $\Delta$  を加えたものである。この式により算出した  $k$  は弁ポートの開き  $A+x$  の値によつて多少の差異があり、開きが大きくなると  $k$  は小さくなる傾向をもっている。実験には  $A+x$  が  $0.15 \text{ cm}$  附近の値を用いた。

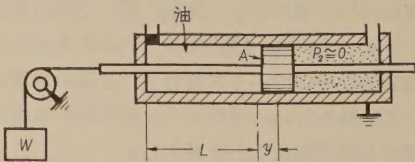
$$k \cong 1 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-\frac{1}{2}}$$

この値は、抵抗  $R$  と異り温度変化の影響はほとんど見られなかつた。

(4) 油の圧縮率の測定

サーボモータの中の油には空気的气泡が混入し、その上操作中には容器の変形等が生ずるため、そのみかけ上の圧縮率は油自体の圧縮率よりも大きいと考えられる。

そこで、このみかけ上の圧縮性が周波数特性の実測等にどの程度影響するかを予めしらべるために、第 4 図の装置で使用状態の気泡の混入したと思われる油の圧縮率を測定した。



第 4 図 圧縮率の測定

操作シリンダの片側に油を入れ、反対側圧力を大気圧にしておく。次に重錘  $W$  ( $\cong 27 \text{ kg}$ ) をピストンにかけ、これを突然に取り去るとピストンは僅かに後退する。こ



の運動を後述の記録装置に記録してピストンの後退量  $4y$  と油の体積などよりみかけ上の圧縮率  $\beta'$  は次式により算出される。

$$\beta' = \frac{A \cdot 4y}{A(L+y)} \frac{A}{W}$$

実測の結果は、 $A = 23.8 \text{ cm}^2$ ,  $W \cong 27 \text{ kg}$ .

$4y \cong 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $L+y = 4.1 \text{ cm}$  で

$$\beta' = 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ kg}^{-1}$$

であつた。したがつて、圧力 ( $W/A$ ) は  $1.0 \text{ kgcm}^2$  程度では、油の圧縮によつて狂うピストン位置はせいぜい数ミクロンであり、実験する油圧  $1 \text{ kgcm}^2$  および周波数特性の実測の際の出力振巾  $0.1 \text{ mm}$  程度以上では実際問題としてこのみかけ上の圧縮率の影響はないと考えられる。

## 2. 周波数応答の実測

前述の装置を用いて周波数特性を実測した。実験は負荷質量  $M$  は2種、案内弁の負重合量  $A$  は3種、油導管は2種を用いて行つた。入力振巾  $X$  は測定中常に一定であるようにし、 $X = 0.161 \text{ cm}$  とした。

その他の諸元は以下の通りである。

$$a = 1 \text{ cm}$$

$$\gamma = 0.88 \times 10^{-3} \text{ kgcm}^{-3}$$

$$p_3 = 1 \text{ kgcm}^{-2}$$

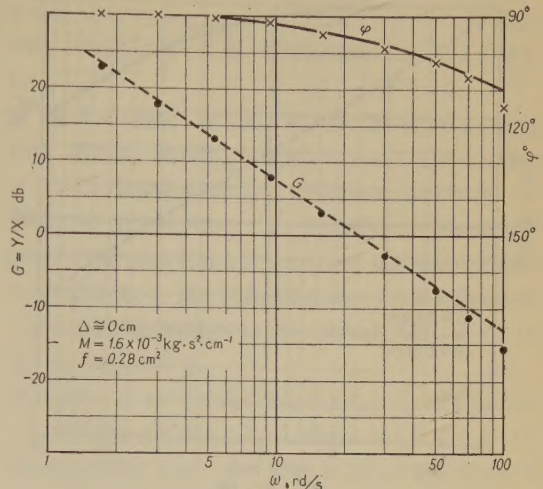
$$A = 23.8 \text{ cm}^2$$

$$F \cong 0.5 \text{ kg}$$

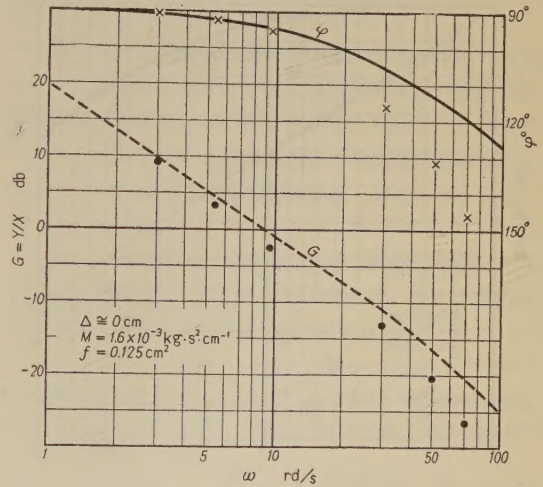
周波数特性の記録には、“周波数応答記録機”<sup>\*</sup>およびドラム式の記録機を使用した。ドラム式の記録機は主に出力振巾の小さくなる高周波域で用いた。記録機のドラムは入力測発信機のクランクの  $1/2$  の角速度で同期回転し、その上に写真フィルムのベースを巻きつける。操作ピストンには針をつけフィルムに傷をつけてピストンの位置を記録した。記録線の太さは普通  $1/100 \text{ mm}$  程度でとくに注意すれば  $5/1000 \text{ mm}$  以下にする事が出来た。この結果を光学的投影機 (20 倍) で測定した。

周波数応答記録機およびドラム式記録機で得られたピストン変位の記録から、基本波の振巾  $Y$  と位相ずれ  $\varphi$  とを求め、入力周波数に対するゲイン  $G$  (・印) および位相おくれ ( $\times$  印) をボード縮図にして第7図～第10図に示してある。

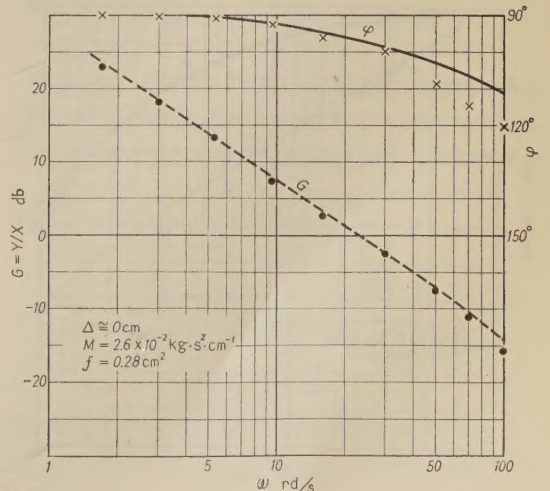
\* 池辺: 周波数応答記録機, 機械学会論文集 21 巻, 111 号 (1955)。



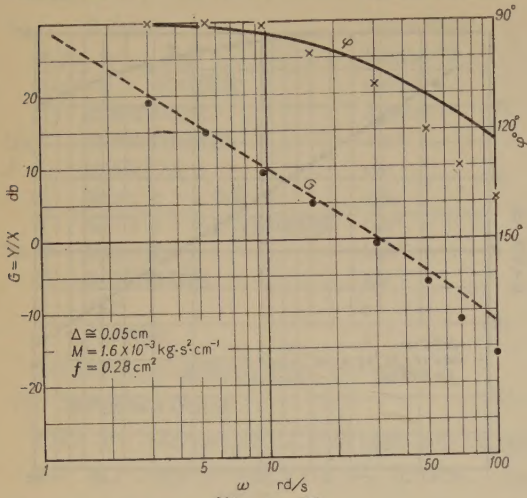
第 5 図



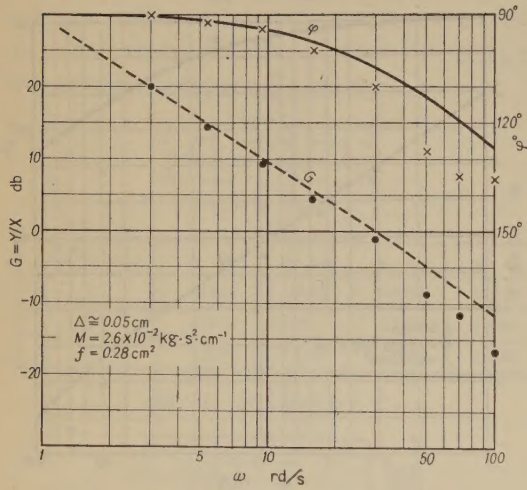
第 6 図



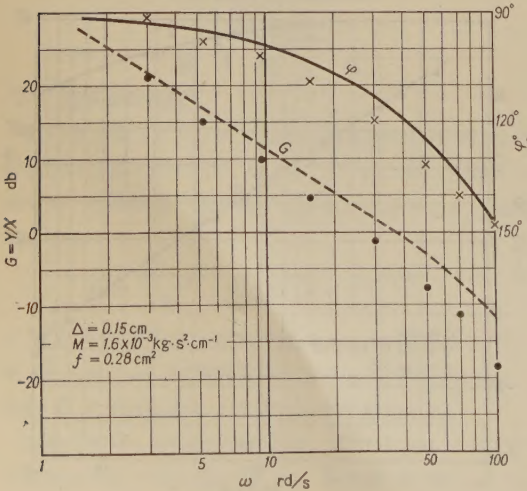
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

3 サーボモーターの周波数特性\*

この実験では、入力振巾 ( $X=0.161\text{ cm}$ ) が弁の負重合量  $A$  より大であるので、式は次の様にあらわされる。

$$\left(\frac{1}{K_2} + 2RA\right)V \cos \theta + \frac{M+M_e}{A} \omega V \sin \theta = \frac{K_1}{K_2} - \frac{4}{\pi} \frac{F}{A} \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

$$\left(\frac{1}{K_3} + 2RA\right)V \sin \theta - \frac{M+M_e}{A} \omega V \cos \theta = -\frac{4}{\pi} \frac{F}{A} \sin \theta \dots\dots\dots (2)$$

今入力振巾  $X$  と負重合量  $A$  との間にパラメータ  $\xi$  を導入して

$$\xi = \sin^{-1} \frac{A}{X}$$

とおくと、式中の  $K_1, K_2, K_3$  は次の様に書く事が出来る。

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{2kX}{\pi A} \sqrt{\frac{p_s}{2}} \left( \frac{\pi}{2} + \xi + \sin \xi \cos \xi \right) \\ &= \frac{2kX}{\pi A} \sqrt{\frac{p_s}{2}} N_1 \\ K_2 &= \frac{kX}{\pi A} \sqrt{\frac{2}{p_s}} \left\{ \left( \frac{\pi}{2} + \xi + \sin \xi \cos \xi \right) \frac{\sin \xi}{2} + \frac{2}{3} \cos \xi \right\} \\ &= \frac{kX}{\pi A} \sqrt{\frac{2}{p_s}} N_2 \\ K_3 &= \frac{kX}{\pi A} \sqrt{\frac{2}{p_s}} \left\{ \left( \frac{\pi}{2} + \xi + \sin \xi \cos \xi \right) \frac{\sin \xi}{2} + \frac{1}{3} \cos \xi \right\} \\ &= \frac{kX}{\pi A} \sqrt{\frac{2}{p_s}} N_3 \end{aligned} \dots\dots\dots (3)$$

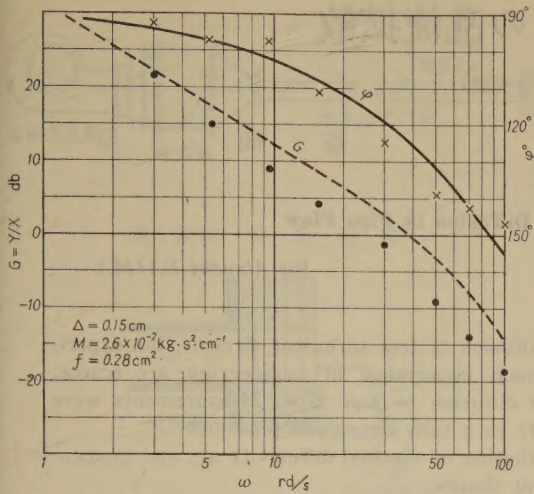
したがって、(1), (2) 式を  $N_1, N_2, N_3$  を用いて整理すれば

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{A}{M+M_e} \frac{\pi A}{kX} \sqrt{\frac{p_s}{2}} \\ &\times \left( \frac{N_1 \left( 1 + \frac{2kX}{\pi A} \sqrt{\frac{2}{p_s}} N_3 RA \right) - (N_2 - N_3) \frac{4}{\pi} \frac{F}{A p_s} \cos \theta}{N_3 \left( N_1 \cos \theta - \frac{4N_2}{\pi} \frac{F}{A p_s} \right)} \sin \theta \right) \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$V = \frac{2kX}{\pi A} \sqrt{\frac{p_s}{2}} \frac{N_3 \left( N_1 \cos \theta - \frac{4}{\pi} N_2 \frac{F}{A p_s} \right)}{N_2 \left( 1 + \frac{2kX}{\pi A} N_3 RA \right) - (N_2 - N_3) \cos^2 \theta} \dots\dots\dots (5)$$

\* Y. IKEBE, : Researches on Fluid Servomotors 3, Proc. of the 6th Japan National Congress for App. Mech. (1955).





第 11 図

の式が得られる。

この(4), (5)式の中に各諸元および負重合量  $\Delta$  によつて定まる  $N_1, N_2, N_3$  を代入し, 入力と出力の位相ずれを指定すれば, その時の円周波数  $\omega$  と操作ピストンの速度振幅  $V$  とを算出する事が出来る\*. これを各実験について計算し, ゲインと位相ずれを求めボード線図としてあらわしたのが第5図～第11図の点線および実線である。

次に  $M_e$  は, 導管内における油の慣性効果を負荷側の質量に換算したものである。この等価質量は

$$M_e = 2 \frac{\gamma l f A^2}{g f^2}$$

であらわされ, 導管の長さ  $l = 26 \text{ cm}$ , 内径  $0.6 \text{ cm}$  ( $f = 0.28 \text{ cm}^2$ ), 操作シリンダの有効面積  $A = 23.8 \text{ cm}^2$ , 油の比重  $\gamma = 0.88 \times 10^{-3} \text{ kgcm}^{-3}$  とすれば,  $M_e = 9.44 \times 10^{-2} \text{ kgcm}^{-2}$  でその重量  $M_e g = 92.6 \text{ kg}$  となり  $M_e$  は実際にはかなり大きいものである。

#### 4 結 論

油圧サーボモーターの周波数特性の実験結果は計算の結果と大体一致している。したがつて, 実体および理論から次の事が結論される。

(1) 油導管の中における油の慣性効果の影響は周波数特性においては見逃す事の出来ないものである。この事は, 導管を細くし長さを大にして導管内の油の慣性効果を増した実験第7図と, 第5図とを比較して見るとゲイン特性, 位相特性両方に著しい影響を与えていることによつ

ても明らかである。したがつて油圧サーボモーターの設計の時, 不必要に細くて長い配管を使用しないことが望ましい。

(2) 各ボード線図(第5図, 第8図, 第10図あるいは第6図, 第9図, 第11図)を比較してわかるように, 操作シリンダの静摩擦負荷に対して供給油圧が充分に高いときには弁に負重合があつても, 周波数特性に関する限り理想的な案内弁の特性と大差はない。負重合量の影響は多少ではあるが, 同じ円周波数において負重合量が大きくなると低周波数範囲では位相はおくれるが, ゲインは高くなる傾向にある。

(3) 操作シリンダその他の部分の油もれは, 静特性において不動帯をます事になるが, 故意に油もれをつくつて動特性を実験したが, その影響は殆んど見られなかつた。又負重合案内弁の負重合のため生ずる不動帯は供給油圧が大きければ小さく出来る。

したがつて, 理想的な案内弁の製作が甚だ困難である以上, 使用条件が同じであるならば, 正重合の弁より負重合の方が全般的にすぐれてると考えられる。又油圧サーボモーターを使用する自動制御系の精密な計画をたてる時には, その特性を単純な積分要素と考えてはならないことがわかつた。

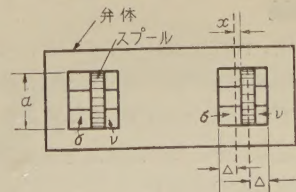
最後にこの実験に対し終始御指導, 御協力を戴いた東京工業大学精密工学研究所池辺洋助教授, および協力された学生原田重弘君に深く感謝する。

#### 文 献

- 1) Y. IKEBE: Researchs on Fluid Servomotors, 3, Proc. of the 6th Japan National Congress for App. Mech. (1956).
- 2) Y. IKEBE, K. ITO, S. HARADA: Researchs on Fluid Servomotors, 4, Proc. of the 6th Japan National Congress for App. Mech. (1956).

(附記)

重合とは, 弁スプールの巾と弁体のポートの巾の差をいい, スプールの巾がポートのそれより大きいものを正重合, 小さいものを負重合と呼ぶことにする。第12図は負



第 12 図

重合案内弁を示す。ここで  $\Delta$  は負重合量をあらわし  $\delta$ , および  $\lambda$  はスプールの  $x$  だけ変位した時のポートの面積である。

\* 操作ピストンの変位は定常状態で次の様に示される。

$$y \approx Y \sin(\omega t - \varphi) \text{ 但し, } Y = V/\omega, \varphi = \theta + \frac{\pi}{2}$$

# 円管の中の流れの乱流拡散

(1957年9月13日受理)

斎 間 厚\*

## Experiments on the Turbulent Diffusion in Pipe Flow

By Atsushi SAIMA

There have been experiments on the turbulent diffusion in free turbulent streams, but experiments on the diffusion in pipe flow, which has much importance in engineering, are scarce. Therefore, measurements were made on the turbulent diffusion in pipe flow. Measurements were made for thermal diffusivity and momentum diffusivity in a fully developed pipe flow.

According to the result of experiments, the distribution of thermal diffusivity  $\varepsilon_t$ , and momentum diffusivity  $\varepsilon_m$ , over the pipe section have different shapes.

The diffusion in the radial directions  $\varepsilon_t'$ ,  $\varepsilon_m'$  and the diffusion in the circumferential direction  $\varepsilon_t''$ ,  $\varepsilon_m''$  have different tendencies.

The distribution of turbulent Prandtl number over the pipe section is uniform in the radial direction and is smaller near the pipe wall in the circumferential direction. Its value at the center of the pipe is nearly 0.7.

### 1 概 要

自由乱流に対する乱流拡散については実験があるが、比較的工業的に重要と思われる円管の中の流れの乱流拡散についての実験が少いのでここにその測定を行った。ここでは乱流状態にある円管の中の流れにおいて、熱および運動量の拡散係数を測定した。

測定の結果によれば、円管の断面における熱拡散係数  $\varepsilon_t$  と運動量拡散係数  $\varepsilon_m$  との分布状態は多少異り、半径方向の拡散係数  $\varepsilon_t'$   $\varepsilon_m'$  および、円周方向の拡散係数  $\varepsilon_t''$   $\varepsilon_m''$  とは傾向を異にする。

乱流プラント数は半径方向に対しほぼ一様の分布を示すが、円周方向には壁の近くに行くほど小さくなる。そして中心付近にては 0.7 附近の値を示す。

### 2 測定の理論

加熱された細い円柱を流れの中におき、その伴流の温度差分布および速度差分布の測定を行った場合、流れの方向に円柱よりの距離  $x$  が円柱の直径  $d$  に比して充分大きい場合、温度差分布及び速度差分布は誤差分布になる。流れに垂直方向の距離を  $y$  とし、 $y$  における温度差  $dt$  速度差  $du$  より、

$$\sigma^2 = \Sigma (y - \bar{y})^2 dt / \Sigma dt \quad \sigma^2 = \Sigma (y - \bar{y})^2 du / \Sigma du$$
なる関係よりこの分布の分散  $\sigma^2$  を求めると、分散  $\sigma^2$  より

$$\sigma^2 = 2\varepsilon x / u$$

なる関係にて拡散係数  $\varepsilon$  が求まる。但し

$$\bar{y} = \Sigma dt y / \Sigma dt, \quad \bar{y} = \Sigma du y / \Sigma du$$

であり  $u$  は流速である。

この拡散係数  $\varepsilon$  は温度分布より求めたものが熱拡散係数  $\varepsilon_t$  であり、速度分布より求めたものが、運動量拡散係数  $\varepsilon_m$  である。

又加熱円柱よりの距離  $x$  の小さい所で測定した温度差分布より流れに直角方向、即ち  $y, z$  方向の速度変動  $\sqrt{v^2}, \sqrt{w^2}$  が求まる<sup>1)</sup>。

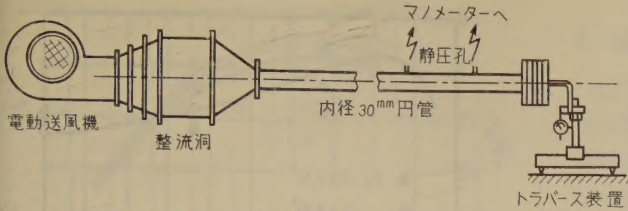
但し  $y$  は半径方向、 $z$  は円周方向の座標である。

### 5 実験装置

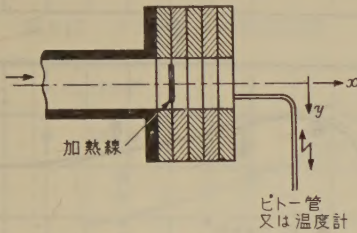
実験装置は第1図(a)に示すようなもので、電動送風機に整流装置をつけ、その先に長さ 3 m 内径  $2r = 30$  mm の滑かな黄銅管が連結す。この管には間隔 0.5 m おきに静圧孔がついてあり、それによる静圧勾配を一定に保つように送風機を回転して実験を行った。円管の終りの部分に第1図(b)に示すように円管と同一内径をもつベークライト管をつなぎ合せ、ベークライト管のはじめの所に電流にて加熱される線を取付け、この線を取

\* 機械工学科

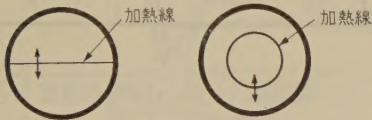




第1図(a) 実験装置



第1図(b) 測定部詳細図



第1図(c) 加熱線を直線に張った場合（左）

(d) 加熱線を円環状に張った場合（右）

つけた後にとりつけるベークライト管の数を逐次変えて管の最終断面にて風速分布および温度分布を測定した。

加熱した線は直径  $d=0.1\text{mm}$  の白金線を使用し、線は半径方向に直線に張った場合および円環状に円管に同心に張った場合につき測定を行つた。直線に張った場合は第1図(c)の如きもので円管の中央および円管の壁より円管の半径の1/3, 2/3の所で測定を行つた。

円環状に線を張った場合は第1図(d)のような状態で円環の半径を13mm, 10mm, 5mmと変えたものにつき、加熱線の伴流の速度分布、温度分布を測定した。

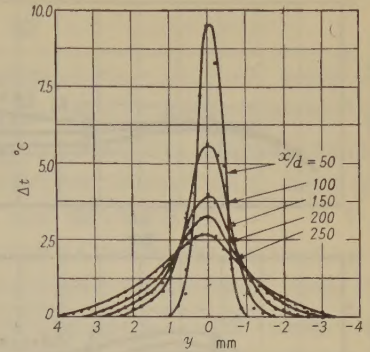
速度計としては、外側厚さ0.2mm、内径0.15mm、巾1.5mmのピトー管を使用した。

温度計には直径  $5\mu$  の10%ロジウム白金ウオラストン線を1mm程度溶剥した抵抗温度計を使用した。

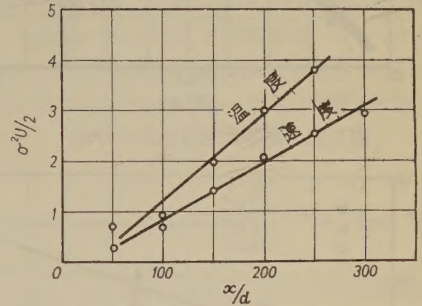
#### 4 測定結果

測定結果の一例として、第2図は加熱線を半径5mmに円環状に張った場合の伴流の温度差分布である。縦軸は温度差  $\Delta t$  °C、横軸は円管断面の加熱線に直角方向の距離を示す。

このような温度差分布、また速度差分布より分散  $\sigma^2$  を求め、加熱線よりの距離  $x$  の種々の値に対する  $\sigma^2 u/2$



第2図 温度差分布の一例

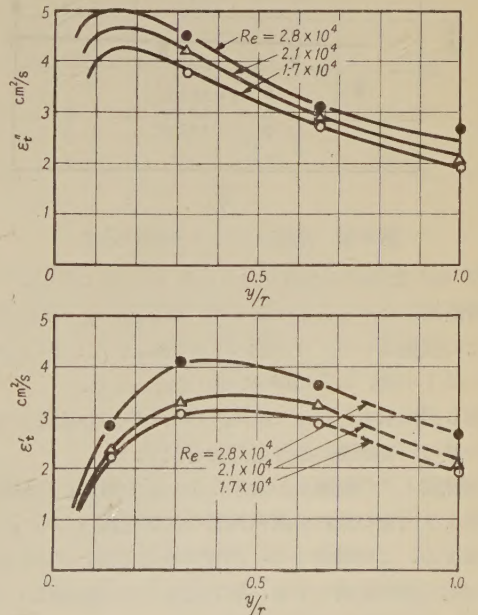


第3図 温度差分布、速度差分布の分散の一例

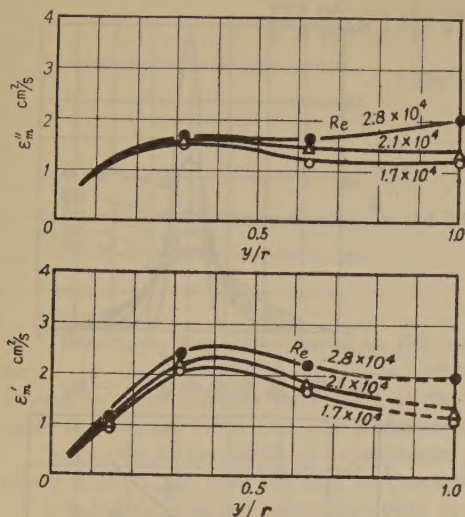
の関係はその一例として第3図のようになる。

これより、拡散係数  $\varepsilon$  が算出される。

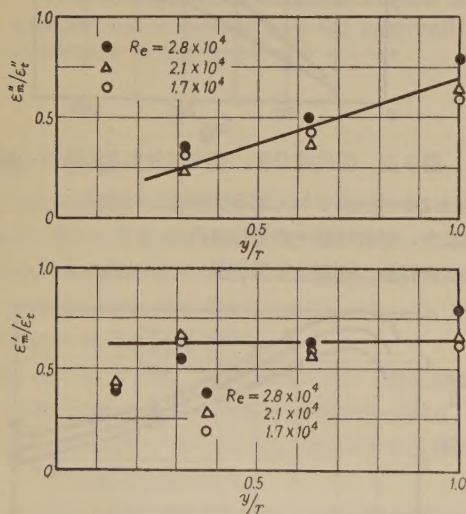
熱拡散係数、運動量拡散係数の半径方向のもの  $\varepsilon_t'$  お



第4図 熱拡散係数の分布



第5図 運動量拡散係数の分布



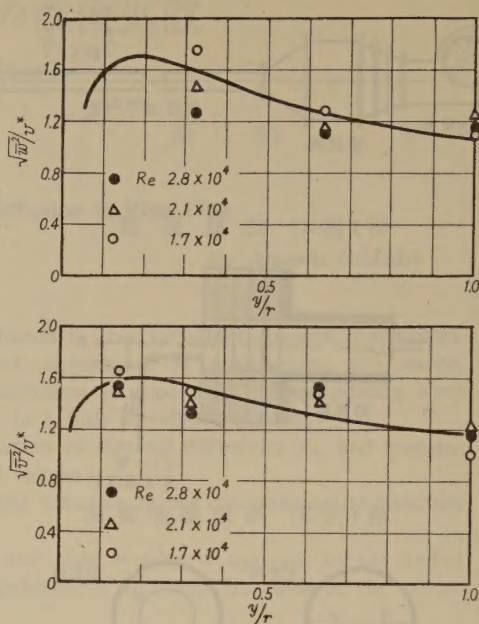
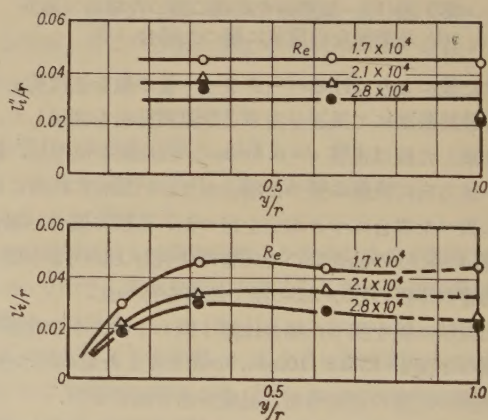
第6図 乱流プラントル数の分布

よび  $\varepsilon_m'$  ならびに円周方向のもの  $\varepsilon_t''$  および  $\varepsilon_m''$  の円管断面における分布は第4図, 第5図のようになる。

この実験はレイノルズ数  $Re = 2u_{\max} r/\nu$  が  $2.8 \times 10^4$ ,  $2.1 \times 10^4$ ,  $1.7 \times 10^4$  において行われた。

第6図に示すものは  $\varepsilon_m'/\varepsilon_t'$ ,  $\varepsilon_m''/\varepsilon_t''$  即ち乱流プラントル数の円管断面における分布を示す。

加熱線よりの距離  $x$  が大きくない所で測定した温度差分布より円管の流れに直角方向の速度変動  $\sqrt{v^2}$ ,  $\sqrt{w^2}$  が求まる。この場合  $\sqrt{v^2}$  円管の半径方向,  $\sqrt{w^2}$  は円周方向の速度変動とする。第7図はそれで縦軸は  $\sqrt{v^2}/v^*$ ,  $\sqrt{w^2}/v^*$  と摩擦速度  $v^*$  との比を示す。

第7図  $\sqrt{v^2}$ ,  $\sqrt{w^2}$  の分布

第8図 混合距離の分布

熱拡散係数  $\varepsilon_t$  と速度変動  $\sqrt{v^2}$ ,  $\sqrt{w^2}$  より混合距離  $l_t' = \varepsilon_t'/\sqrt{v^2}$ ,  $l_t'' = \varepsilon_t''/\sqrt{w^2}$  を求めると第8図のようになる。縦軸は  $l_t'/r$ ,  $l_t''/r$  である。

次に円管内の速度勾配  $du/dy$  よりプラントルの混合距離  $l_m = \sqrt{\varepsilon_m/(du/dy)}$  を求めると第9図のようになる。

熱拡散より求めた混合距離  $l_t'$ ,  $l_t''$  が運動量に対して適用出来ると仮定した場合, 運動量の輸送される速度は第10図のようになる。縦軸は  $\varepsilon_m'/l_t'/v^*$ ,  $\varepsilon_m''/l_t''/v^*$  である。



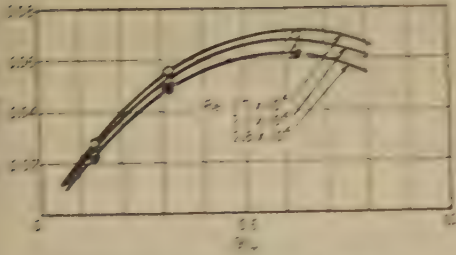


図1 混合距離とプラントルの関係

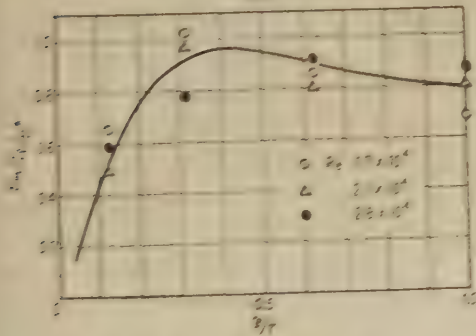
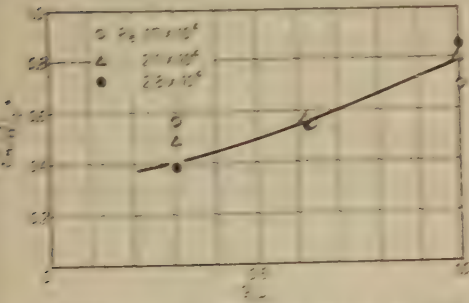


図3 混合距離の比較

## 5 結 論

以上の実験結果から次のことが分つた。乱流状態にある円管の中の流れの熱および運動量の拡散係数は円管の断面にて異つた分布状態を示す。前者の比即ち乱流プラントル数は円管の中央ではほぼ0.7であり、半径方向に対するものは、ほぼ一様な分布を示す。

円周方向に対するものは管の壁に近づくほど小さくなる。これは中央の部分は自由乱流の場合とほぼ同じ状態であり、円周方向に対するものは違った機構によるものと思われる。熱拡散による混合距離は円周方向に対するものの分布は一様であるが、半径方向のものは、壁の近くでは壁との距離がいちぢるしく影響する。プラントルの混合距離は上の混合距離と比較的似た値をもっている。

本実験に際し昭和32年度より行つた各一見考へに厚く感謝を捧げる。

文 献

- 1) G.B. Schubauer : N.A.C.A. Tech. Rep. No. 524 (1935).
- 2) 松井長壽, 白木武, 田中栄一, 第2回応用数学力学講演会予稿, 昭和32年5月。

# 粉末状混和材料のモルタル並にコンクリートに 及ぼす影響について (第 1 報)

(1957 年 6 月 12 日受理)

堤 好文\*・榎本文之丞\*・北田 勇輔\*

Effect of Adding Powdered Admixtures to Cement Mortar and Concrete (1st. Report)

By Yoshitumi TUTUMI, Bunnojō ENOMOTO and Yusuke KITADA

This report presents the results of adding four kinds of powdered admixtures to cement mortar and concrete. Two methods—inside mix and outside mix—are available for the use of powdered admixtures. For the present study, the inside mix method was used. For the powdered admixture, (A) fly-ash, (B) powdered shale, (C) powdered shale and (D) clay were used.

The results indicated that, although the strength and consistency varied with kind of admixture, the optimum rate of substitution was 20 to 30%.

## 1 ま え が き

粉末状混和材料のうち、とくにフライ・アッシュは近時建設工事に多く使用せられているが、粉末状混和材料としては、フライ・アッシュのほかにも市販品が見られる。この実験においては、A, B, C, D の 4 種類の混和材料を使用し、モルタルならびにコンクリートの強度、流動性、耐久性について実験をおこなつたものである。混和材料として使用した D 類のものは粘土である。

## 2 使 用 材 料

- 1) セメント：チチブ普通ポルトランドセメント
- 2) 砂：山口県豊浦産の標準砂と、相模川および江戸川産のものを、前者が 7 に対し後者 3 の割合で混合したもので、比重 2.57 粗粒率 2.90 のものを使用した。
- 3) 砂利：相模川産のもので、最大粒径 20mm のものを使用した。
- 4) 混和材料：前記のごとく市販品のもの 3 種類と、粘土との 4 種類のものを使用した。

## 3 実 験 方 法

- 1 供試体成型器具 供試体の成型に用いたのは、 $4 \times 16 \text{ cm}$  のセメント強度試験に使用する型わくを、コンクリート供試体の成型には径  $\times$  高  $= 10 \times 20 \text{ cm}$  の円柱型わくをもちいた。

\* 日本大学工学部土木科

2) 混和材料の混入方法と混入率 混和材料の混入方法には、一般につぎの 2 種の方法が考えられている。すなわち混和材料をセメントの一部と考えてセメントと代替する方法と、セメント量のある割合を考えて混和材料を混入し、混入による容積の変化にたいしては、これを砂の一部と考えて単位コンクリート中の砂と代替する方法とであるが、前者を内割といい、後者を外割とよんでいる。この実験においては前者の内割とする方法をもちい、混入率は各々の混和材料についてセメント容積量の 10, 20, 30, 40 (%) をセメントと代替する方法をとつた。

3) 混和材料混入による諸性質 比重、凝結時間、安定性等の諸性質は、すべて土木学会制定のコンクリート標準示方書昭和 26 年度版の規定に従つておこなつた。

4) 強度と耐久性 強度はモルタルについては圧縮強さと曲げ強さを、コンクリートについては圧縮強度のみを測定した。また混和材料混入による耐久性をしらべるために、10% 硫酸ナトリウム溶液中に浸したものの強度を測定した。

5) 流動性 モルタルの流動性はフロー試験により、またコンクリートの流動性はスランプ試験によつて測定した。

## 4 実 験 結 果

- 1) 各種混和材料混入による諸性質は第 1 表に示した。



の減少を招くにつれてその強度は14%、重量増加もあつた。セメントの割合を増やすにつれて、重量増加も少なくなつてゐるのに強度による影響と推される。強度については、柱主をセメント量の20%以上増やすと、試験バーの荷重よりひびわれが生じたが他の場合には此の試験の範囲内である。

第1表 水和材料による性質

セメント量 kg	砂量 kg	モルタル量 kg	重量比	強度 kg/cm <sup>2</sup>	備考
0	29.0	310	6553.146	3.0	安定
10	29.0	335	8502.995	"	"
20	29.3	342	9472.878	2.5	"
30	29.5	357	10622.749	"	"
40	30.0	364	11644.200	"	"
10	29.0	415	9313.066	"	"
20	30.0	417	9373.400	14.2	"
30	30.0	428	10013.400	"	"
40	30.0	432	10003.104	"	"
10	30.0	448	10403.400	10.4	"
20	30.0	448	10403.400	"	"
30	30.0	448	10403.400	"	"
40	30.0	448	10403.400	"	"
10	35.0	364	8453.114	"	"
20	36.0	130	2473.459	14.2	試験範囲外
30	40.0	265	7123.459	"	"
40	44.0	159	6473.038	"	"

モルタルおよびコンクリートの流動性は第2表、第3表に示した配合により測定した結果、第4表、第5表

より、砂使用でモルタル0.75kg当りの配合を、第3表にはコンクリート1m<sup>3</sup>当りの配合を示した。第2表において、砂-Sは標準砂、砂-Nは川砂の場合である。第2表あるいは第3表において、水、セメント量増加が水和材料増量率の増大にしたがつて大きくなるのは、第1表の比重の項に示すように水和材料の増大率の増大によつて比重が小さくなるためであるが水・セメント量比に及ぼす影響は、

第2表 モルタル配合表

混入率 %	水 cc	セメント g	砂-S g	砂-N g	水・セメント 比	砂-S 比	砂-N 比
0	100	610	0	1040	6.10	1.00	0.00
A 10	"	468	33.0	"	67.5	"	"
" 20	"	416	66.0	"	70.1	"	"
" 30	"	364	99.0	"	72.8	"	"
" 40	"	312	131.9	"	75.1	"	"
B 10	"	468	43.7	"	65.1	"	"
" 20	"	416	87.5	"	67.1	"	"
" 30	"	364	131.3	"	69.4	"	"
" 40	"	312	175.0	"	68.1	"	"
C 10	"	468	44.7	"	65.9	"	"
" 20	"	416	89.5	"	68.0	"	"
" 30	"	364	134.2	"	67.8	"	"
" 40	"	312	179.0	"	68.8	"	"
D 10	"	468	46.1	"	65.7	"	"
" 20	"	416	92.2	"	66.5	"	"
" 30	"	364	138.1	"	67.4	"	"
" 40	"	312	184.4	"	68.1	"	"

第3表 標準砂とセメントの流動性

混入率 %	水 cc	セメント kg	砂-S kg	砂-N kg	重量比	水・セメント 比	砂-S 比	砂-N 比
0	100	265.0	805	1166	1.45	60.2	1.894	0
A 10	"	239.4	"	"	"	62.4	"	17.082
" 20	"	212.8	"	"	"	64.8	"	34.164
" 30	"	186.2	"	"	"	67.4	"	51.245
" 40	"	159.6	"	"	"	70.2	"	68.328
B 10	"	239.4	"	"	"	61.1	"	22.521
" 20	"	212.8	"	"	"	62.1	"	45.042
" 30	"	186.2	"	"	"	63.1	"	67.562
" 40	"	159.6	"	"	"	64.1	"	90.083
C 10	"	239.4	"	"	"	61.0	"	23.001
" 20	"	212.8	"	"	"	61.8	"	46.062
" 30	"	186.2	"	"	"	62.7	"	69.092
" 40	"	159.6	"	"	"	63.6	"	92.123
D 10	"	239.4	"	"	"	60.8	"	23.711
" 20	"	212.8	"	"	"	61.5	"	47.422
" 30	"	186.2	"	"	"	62.2	"	71.133
" 40	"	159.6	"	"	"	62.9	"	94.844

3. モルタルおよびコンクリートの流動性は第2表、第3表に示した配合により測定した結果、第4表、第5表

をえた。第4表において、コンクリート1m<sup>3</sup>の配合、第5表の配合、の値を100とした場合の混入率の値を示した。

のである。この表から標準砂使用の場合について見ると、A混和材料使用以外のものは混入割合の増加にした

がつて流動性が悪くなる。粘土がセメント量の 40 %も混入されることは実際にはありえないことであろうが、

第 4 表      モルタルフロー値

フ   ロ   ー   % 混   和   材	標   準   砂   使   用					川   砂   使   用				
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %
A	100	99	100	105	107	100	100	98	102	101
	271	268	272	285	290	335	335	328	343	339
B	100	103	98	93	92	100	100	100	100	101
	271	279	265	253	249	335	335	336	336	337
C	100	99	92	99	96	100	100	100	99	99
	271	268	262	269	259	335	336	334	332	333
D	100	87	76	68	59	100	96	91	94	78
	271	236	207	184	161	335	321	305	314	260

粘土の混入は後に記したように強度の点ばかりでなく、流動性においてもその性質を悪くする。つぎに川砂使用の場合について見ると、各混和材料とも流動性は混入しない場合と大差ない。標準砂使用と川砂使用の場合とを比較すると、砂の粒度状態あるいは空隙率が流動性に与える影響の大きいことを示している。さらに、混和材料の混入方法は内割とするよりも、むしろ外割とした方が流動性に与える影響は大きいものと思われる。第5表のコンクリートの場合について見ると、A混和材料以

第5表      コンクリート、スランブ

スランブ cm	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %
A	7.0	6.5	7.0	8.0	8.0
B	〃	4.5	5.2	3.5	2.3
C	〃	5.2	3.5	2.4	2.7
D	〃	1.8	1.7	0.9	1.0

第 6 表      モ   ル   タ   ル   強   度

混 入 率 %	標   準   砂   使   用						川   砂   使   用					
	曲   ゲ   kg/cm <sup>2</sup>			圧   縮   kg/cm <sup>2</sup>			曲   ゲ   kg/cm <sup>2</sup>			圧   縮   kg/cm <sup>2</sup>		
	7日	28日	3ヵ月	7日	28日	3ヵ月	7日	28日	3ヵ月	7日	28日	3ヵ月
0	72.6	54.7	76.7	371	359	406	75.4	72.6	85.4	345	390	398
A 10	—	71.7	95.3	422	379	486	76.3	65.6	75.6	309	324	351
〃 20	82.4	81.7	95.4	391	398	452	72.5	77.4	79.0	364	381	387
〃 30	84.7	87.0	89.9	374	396	444	56.6	69.3	69.4	300	322	325
〃 40	80.6	69.8	79.2	334	342	371	69.2	74.6	70.5	308	314	332
B 10	13.3	13.2	67.2	270	230	305	53.3	48.1	75.3	332	336	376
〃 20	10.5	8.1	59.8	200	194	238	50.7	27.1	62.1	272	235	310
〃 30	12.3	7.3	53.5	139	127	195	32.0	15.3	50.4	199	149	235
〃 40	16.9	11.2	42.5	128	99	143	30.5	19.3	31.4	163	131	170
C 10	23.4	7.8	54.4	276	213	318	65.1	34.3	72.3	313	253	344
〃 20	17.7	10.0	41.7	210	185	280	45.0	29.0	64.9	178	217	301
〃 30	16.6	12.4	29.8	170	156	204	38.2	19.3	41.7	198	158	212
〃 40	27.5	18.0	33.6	174	155	189	38.5	27.4	32.3	174	147	169
D 10	不能	不能	28.3	12	6	327	40.0	51.2	68.1	276	297	370
〃 20	〃	〃	5.1	不能	不能	不能	11.3	13.6	47.9	141	159	268
〃 30	〃	〃	不能	〃	〃	〃	不能	不能	不能	不能	不能	不能
〃 40	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃



水和材の配合は標準砂使用の場合と異なり、水和材の配合率も異なつて強度が異なつてゐる。これは水和材の配合率の増加と強度の減少の傾向を示すものと考えられる。

また表には、標準砂使用と川砂使用の場合の圧縮強度と曲げ強度について示した。A 水和材と標準砂を用いた場合、水和率が 20% の場合が材料のけいかにしたがつてすぐれた強度を示す。とくに圧縮強度は材料 3 カ月において、混和材料無混入の場合よりすぐれている。曲

げ強度においては他の混入割合に比較して無混入の場合にもつとも近い値を示している。このような傾向は、標準砂使用の場合についても見られる。B, C, 混和材料を用いては、曲げ強度も混入割合の増加に伴つて強度は低くなつてゐるが、各混和材料とも混入割合は 20% 前後の値を示す。和材の配合は多少とも見られるように混入割合の増加にしたがつて、いちぢるしく悪い結果をまねく。

第 7 表 モルタル強度 (耐久性)

水和率 %		標準砂使用						川砂使用					
		曲げ $\text{kg/cm}^2$			圧縮 $\text{kg/cm}^2$			曲げ $\text{kg/cm}^2$			圧縮 $\text{kg/cm}^2$		
		7 日	28 日	3 カ月	7 日	28 日	3 カ月	7 日	28 日	3 カ月	7 日	28 日	3 カ月
	0	52.0	66.8	76.4	244	336	398	47.2	72.1	73.0	190	342	390
A	10	39.3	63.3	70.0	176	310	382	36.5	18.6	61.3	142	262	356
	20	41.1	62.5	73.7	178	357	455	36.3	53.3	66.0	124	248	367
	30	34.7	56.8	62.8	137	265	305	30.3	50.4	65.7	111	233	363
	40	28.8	46.2	61.7	97	202	325	22.8	38.8	56.7	71	160	263
B	10	44.2	65.2	64.8	184	324	342	38.9	57.2	63.0	146	262	311
	20	42.3	62.2	57.6	181	305	348	33.6	51.0	55.4	125	208	250
	30	31.0	45.2	51.9	118	195	216	31.1	47.1	48.9	102	169	197
	40	24.8	39.2	40.6	82	137	152	24.6	36.4	40.7	77	124	153
C	10	43.0	62.3	58.9	197	288	343	42.8	62.2	64.0	160	272	309
	20	40.5	57.4	60.3	166	251	288	38.5	48.8	59.8	121	203	244
	30	33.7	48.1	53.9	129	200	241	37.6	43.8	51.4	96	162	188
	40	23.6	35.9	41.5	92	142	170	24.6	37.2	44.2	71	122	147
D	10	53.8	52.8	60.0	58	287	338	36.8	56.2	59.9	142	271	314
	20	—	44.9	51.1	—	212	252	30.5	21.6	51.1	109	202	244
	30	—	34.0	37.6	—	157	191	22.8	31.6	40.4	76	146	188
	40	—	27.5	31.7	—	124	144	18.6	23.7	30.8	61	102	144

第 8 表 コンクリート強度

混入率 %		圧縮強度 $\text{kg/cm}^2$		
		7 日	28 日	3 カ月
	0	122	188	205
A	10	101	150	210
	20	87	138	189
	30	58	96	149
	40	44	97	127
B	10	102	166	177
	20	78	134	157
	30	69	102	126
	40	50	81	99
C	10	107	155	195
	20	69	165	156
	30	78	117	141
	40	44	71	85
D	10	113	184	191
	20	101	162	187
	30	91	130	146
	40	72	108	114

5 第 8 表には、コンクリートの圧縮強度について示した。コンクリートにおいても、モルタルの場合と同じような結果が見られる。特にコンクリートの場合には、標準砂使用と川砂使用と異なり、川砂使用の場合には、標準砂使用の場合と異なり、混入割合は 20~30% の最もよいようである。

6 第 7 表には、モルタルの耐久性について圧縮および曲げ強度より得られた結果を示した。この実験はモルタルを標準 24 時間恒湿恒湿養生を行い、27 日間恒湿水養生を行い、その後 7 日、28 日、3 カ月の日数になるまで、24 時間恒湿水中に浸したものである。標準砂使用と川砂使用とは混合割合は、標準砂使用より、川砂使用のものよりよい。B, C, 水和材は標準砂使用よりも、川砂使用のものより悪い結果を示す。

料の粒度状態、粒の形状による影響と考えられる。粘土の混入は表にも示されたように強度の測定が不可能になった供試体があらわれた。これは一個の供試体が数個に分解したものであつて、このようなことからして、モルタルならびにコンクリートには粘土の多混入はさげなければならない。

#### 4 結 語

以上凝結時間、流動性、強度、耐久性についてのべたのであるが、実験結果をまとめるとつぎのようになる。

1) 凝結時間は混入率の増加とともに長くなる。

2) 流動性は同一粒度状態の骨材を使用する場合には、混和材料の粒の形状に左右されるものと考えられるから、混和材料の種類によつてあたえられた流動性をえるために、かえつて強度の低下をまねかぬよう注意しなければならない。

3) 強度ならびに耐久性から見て、混和材料の混入割合は 20~30 % が最適と思われる。

この実験を行うにあたり、種々御指導をたまわつた小野教授に謝意を表するとともに御協力下さつた石川、戸浪、小林、棚辺、高藤の各位に深謝する次第である。



# 酸化エチレン縮合体に関する研究

(第4報)

## ヒドロキシエチルセルローズ (3)

(1957年5月24日受理)

池 村 糺

### Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (4th Report)

#### Hydroxyethyl Cellulose (3)

By *Todashi IKEMURA*

In the solid reactions of ethylene oxide and alkali cellulose with high number of mols of ethylene oxide and under pressure, the author measured the viscosity, surface tension, solubility of reaction product in various organic solvents, acids and alkalis, and analysed the ether radical by the Morgan method. The results may be generalized as follows:

(1) Consumption speed of E. O. is greatest at reaction temperature of 30°C. At a higher temperature of 50°C, a side reaction occurred, and at a temperature lower than 20°C, the reaction speed is retarded and the results are not satisfactory.

(2) Mol number of E. O. used in the reaction of limited between 6 and 8 and 8 to 10 hours of reaction time is adequate. With longer hours, E. O. becomes easily liquifiable.

(3) Products of high etherification are soluble in various organic solvents and their viscosities are generally low.

(4) From the results of analysis of ether radical, the difference between reaction times of 3 hours and 5 hours is hardly recognizable. The author, therefore, thinks that the conditions for obtaining good results are as follows: reaction time of 3 hours, use of 6 mols of E. O., and blowing in of E. O. at 50°~80°C with sufficient stirring.

## 1 緒 言

前報において酸化エチレンとアルカリセルローズの1~3モルの如き低モル数比の反応で、液相と固相の場合を比較すると固相の反応が有利な事につき述べたが、本報では固相反応における高モル数による反応と、加圧下における反応につき検討した。ヒドロキシエチルセルローズ(以下H. E. C.)に就いては既に1920年 Hubert 氏が発見し、米国、スウェーデン等で工業化されて居るが日本に於いてはこの問題は今尙研究段階にある。著者は工業化の基礎研究として本実験を行つた。一般にH. E. C. はそのエーテル化度の高いものは水溶性で、加熱によつてゲル化しない。今回は密閉器中で20, 30, 50°Cの各温度に於て6, 8, 10, 24の各反応時間、又アルカリセルローズと酸化エチレンとの反応割合を4, 6, 8, 10の各モル数にした場合の固相反応と、加圧に於いて反応温度50, 100, 150°Cに於いて反応時間が各々3及び5時間で、酸化エチレン5, 10モルの場合も選んで実

験を行い、反応生成物の粘度、表面張力、各種有機溶剤及び酸アルカリに対する溶解性、Morgan 氏法によるエーテル基の分析等を行つた結果につき述べる。

## 2 実 験 法

### 1) 酸化エチレン及びアルカリセルローズの製造

a) 酸化エチレン(以下E. O.と略): 日本曹達K. K. から恵与されたボンベ入りのガスを氷冷液化して使用。

b) アルカリセルローズ: シート状の木材パルプを細かく粉碎して綿状のものを使用した。これを18% NaOH水溶液に3時間常温で浸漬、過剰のアルカリ液をフィルタープレスで圧搾除去し、その重量を原料の3倍とし、4時間粉碎し、一昼夜老成後反応に使用した。

### 2) 気相法によるエーテル化

反応容器は酸化エチレンのモル数が高いので耐圧ビンを使用した。耐圧ビンの一方はE. O. 吹込用とし、他

方はガラス管にゴム管を接続し、ピンチコックでしめ、各部分は接着剤で完全に密閉してE. O. のもれをふせぐ。一方より真空ポンプにて一定度に減圧(15~20mm Hg)にする。後にピンチコックを静かにあけてE. O. を通し次の条件で反応せしめた。

- a) 温度：20, 30, 50°C,
- b) 時間：6, 8, 10, 24時間。
- c) E. O. の使用モル数：4, 6, 8, 10

以上の条件で行った反応生成物につき粘度、表面張力、有機溶剤に対する溶解度及びエーテル化の進捗を検べた。

### 3) 加圧下に於けるエーテル化

坂下製作所製の電磁攪拌式オートクレーブにアルカリセルロース、氷冷液化したE. O. を導入して反応を行つた。

反応条件は

- a) 温度：50, 100, 150°C
- b) 時間：3, 5時間。
- c) E. O. のモル数：4, 8モル,
- d) 圧力：1~2気圧。

### 4) 精製法

反応終了後の生成物をビーカーに取り、アセトン、醋酸エチル2：1の混合液に入れる。この混合液のうちアセトンは：セルローズを膨潤させセルローズミセル内の残存苛性ソーダの中和を促進さす作用があり、醋酸エチルはエーテル化度の高い試料の溶解を防ぐ目的に使用する。次にフェノールフタレンを指示薬とし無水醋酸を加えてアルカリを中和する。次いで濾過後、アセトンで繰返し洗滌し、真空乾燥する。

### 5) 分析法

- a) エーテル基の分析

前報と同様 Morgan 氏法に従つた。

- b) 粘度

高粘度試験の粘度は落球式によつて1%水溶液で測定し、中粘度及び低粘度の試料の粘度は毛細管法によつて7% NaOH 溶液を溶媒として濃度 0.5, 1, 2%の3種類につき測定した。

- c) 表面張力

7%NaOH 水溶液を溶媒として濃度 0.5, 1, 2%の3種類につき Du Nouy の表面張力計で測定した。

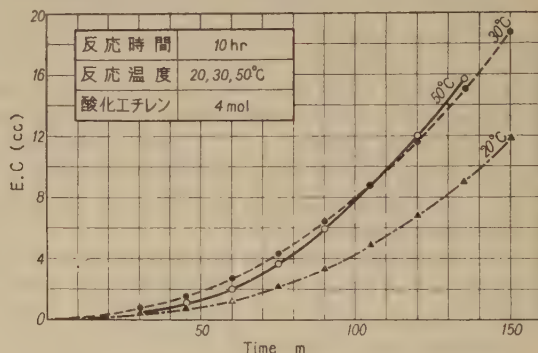
- d) 溶解性

種々の無機溶液及び有機溶剤に対する溶解性を検べた。溶液及び溶剤 10cc を試験管に取り、これに試料 100mg を加え振盪しながら 24 時間 放置後その結果を

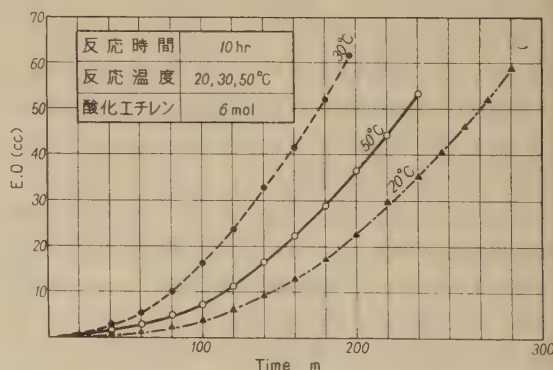
完全溶解、部分溶解、不溶解、分解及び膨潤に分けた。

### 6) E. O. の累積導入量と時間との関係

アルカリセルロースに対するE. O. の導入量は第1図~第3図に於いてE. O. の使用量を、4, 6, 8モルとし反応温度を 20, 30, 50°C とした場合、第1図に於いては30°, 50°C の場合が早く導入せられ、第2図、第3図においては 30°C の場合が 20, 50°C に比較して早く導入せられた。この事は E. O. が 10.7°C という低沸点であるが、高い温度における方が反応しやすい為に 20°C に比し 30, 50°C の場合が早く導入せられる。しかし反応温度が高くなると副反応が起り従つてE. O. の導入に影響し 30°C の場合最も早い導入速度を示した。第1図においてはE. O. のモル数が低いので副反応が起る前にE. O. が導入せられるので、30, 50°C の速度差が少ないものと考えられる。



第1図 E. O. 導入速度 (4 mol)



第2図 E. O. 導入速度 (6 mol)

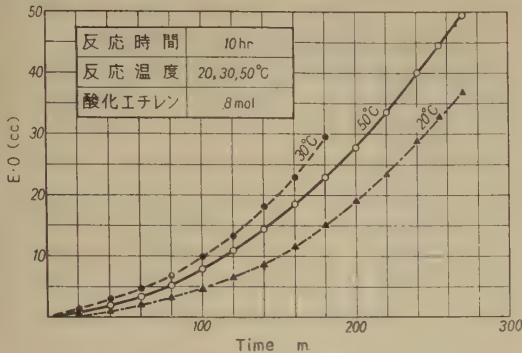
## 3 実験結果並びに考察

### 1) 固相法におけるE. O. 使用量、反応温度、時間の影響

第1表、第2表に固相法においてE. O. の使用量を 4, 6, 8 mol とし反応温度を 20, 30, 50°C の3段階とし反応時間を 6, 8, 10, 24 の各時間行い、エーテ



ル基の分析結果を示す。実験番号 177~179 は E. O. 4 mol 反応時間 8 とし反応温度を 20, 30, 50°C と変化した場合分析結果は 30, 50°C が 20°C に比し高い結



第3図 E. O. 導入速度 (8 mol)

第1表 固相法による反応条件及び分析結果(其の1)

実験番号	酸化エチレン(モル数)	反応温度 °C	反応時間 hr	分析結果		
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> として C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Oの (%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I とし C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Oの (%)	総計
177	4	20	8	0.35	12.68	13.03
179	4	30	8	2.96	13.05	16.01
179	4	50	8	3.85	13.34	17.19
180	4	20	10	5.00	13.15	18.15
181	6	20	6	3.89	16.15	20.04
182	6	30	6	3.92	17.13	21.05
183	6	50	6	4.40	16.00	20.40
184	6	20	8	5.37	17.08	22.45
185	6	30	8	7.37	17.67	25.04
186	6	50	8	5.79	17.99	23.78

第2表 固相法による反応条件及び分析結果(其の2)

実験番号	酸化エチレン(モル数)	反応温度 °C	反応時間 hr	分析結果		
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> として C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Oの (%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I とし C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Oの (%)	総計
187	8	20	6	8.83	19.47	27.30
188	8	30	6	10.04	18.37	28.41
189	8	50	6	9.98	18.33	28.31
190	8	20	8	11.02	17.01	28.03
191	8	30	8	12.12	17.39	29.51
192	8	50	8	13.41	18.63	32.04
193	4	20	24	2.45	12.96	15.41
194	6	20	24	5.94	16.27	22.21
195	8	20	24	13.87	20.66	34.53

第3表 粘度測定結果 (10, 20°C)

実験番号	酸化エチレン(モル数)	反応温度 °C	反応時間 hr	粘度 g/cmsec		
				0.5%	1%	2%
196	4	10	6	0.01953	0.02164	0.05285
197	4	10	8	0.02142	0.02731	0.05621
198	4	10	10	0.01668	0.02332	0.03063
199	6	10	6	0.02489	0.03551	0.05495
200	6	10	8	0.02137	0.02312	0.05394
201	6	10	10	0.01426	0.01953	0.02202
202	8	10	6	0.02175	0.03465	0.04568
203	8	10	8	0.01444	0.02421	0.03554
204	8	10	10	0.01471	0.02564	0.03147
205	4	20	6	0.02471	0.02858	0.06612
206	4	20	8	0.02017	0.02786	0.06796
207	4	20	10	0.01907	0.02433	0.03690
208	6	20	6	0.02214	0.02923	0.04698
209	6	20	8	0.02716	0.02526	0.03614
210	6	20	10	0.01963	0.02448	0.02948
211	8	20	6	0.01743	0.02440	0.04238
212	8	20	8	0.02119	0.02377	0.04453
213	8	20	10	0.02071	0.02628	0.04918

果を示した。E. O. の使用量を更に 6 mol とし反応温度、時間を前回同様の場合も分析結果よりして 1~2% 程度の変化で大きな差は示さず、反応時間を 6 から 8 時間にし同様な実験を行つた場合時間の増加による影響は 4~5% 高い値を示した。E. O. の使用量を 8 mol とし反応温度は前回同様 20, 30, 50°C とし反応時間 6, 8 時間の結果を実験番号 187~192 示す。温度変化による影響は少く、反応時間の増加によつても変化がない結果を得た。反応時間を 24 時間行つた場合時間の増加と共に分析結果は高い値を示すが比例的には増加しない事が判つた。これは時間が進むにつれ E. O. とセルローズの反応が増加するが一定時間以上になると主反応と共に副反応がともない分析結果の増加を見なくなると考えられる。E. O. の使用量は 6~8 モルが限度で、反応時間は 8~10 時間が適当と考えられる。E. O. の使用量を 4, 6, 8, 10 モル、反応時間 6, 8, 10 時間、反応温度 10, 20, 30, 50°C の場合の粘度、表面張力測定結果を第3表~第7表に示す。

第4表 粘度測定結果 (30, 50°C)

実験番号	酸 化 エ チ レ ン (モ ル 数)	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr	粘 度 g/cm. sec		
				0.5%	1 %	2 %
214	4	30	6	0.02381		0.05061
215	4	30	8	0.03256	0.04642	0.04460
216	4	30	10	0.02316	0.02752	0.08918
217	6	30	6	0.02054	0.02416	0.02734
218	6	30	8	0.02159	0.02641	0.03256
219	6	30	10	0.01731	0.02543	0.03892
220	8	30	6	0.01469	0.01859	0.03419
221	8	30	8	0.01649	0.01509	0.02647
222	8	30	10	0.01805	0.02061	0.03395
223	4	50	6	0.02416	0.03867	0.06997
224	4	50	8	0.01753	0.02235	0.03218
225	4	50	10	0.01968	0.03850	0.05155
226	6	50	6	0.02000	0.02814	0.05174
227	6	50	8	0.02004	0.03728	0.06624
228	6	50	10	0.01497	0.01896	0.02127
229	8	50	6		0.01655	0.03614
230	8	50	8	0.02479	0.02827	0.04167
231	8	50	10	0.01687	0.01898	0.01741

第5表 表面張力測定結果 (10, 20°C)

実験番号	酸 化 エ チ レ ン (モ ル 数)	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr	表 面 張 力 (dyne/cm)		
				0.5%	1 %	2 %
232	4	10	6	72.09	71.14	65.11
233	4	10	8	70.77	65.41	61.66
234	4	10	10	72.46	67.54	63.86
235	6	10	6	66.43	66.36	65.77
236	6	10	8	65.48	64.45	63.80
237	6	10	10		67.68	67.39
238	8	10	6	71.43	68.79	64.52
239	8	10	8	66.43	65.56	66.01
240	8	10	10	65.85	64.89	64.23
241	4	20	6	69.30	66.36	65.11
242	4	20	8	70.40	69.08	64.16
243	4	20	10	69.74	68.42	58.13
244	6	20	6	68.35	59.82	58.94
245	6	20	8	64.16	63.13	62.25
246	6	20	10	65.11	60.26	56.44

247	8	20	6	68.35	65.70	61.66
248	8	20	8	62.32	60.48	62.11
249	8	20	10	61.66	59.82	59.43

第6表 表面張力測定結果 (30, 50°C)

実験番号	酸 化 エ チ レ ン (モ ル 数)	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr	表 面 張 力 (dyne/cm)		
				0.5%	1 %	2 %
250	4	30	6	70.04	57.69	54.16
251	4	30	8	65.99	65.04	61.29
252	4	30	10	74.15	68.05	63.86
253	6	30	6	65.19	63.36	62.11
254	6	30	8	64.82	64.08	62.83
255	6	30	10	65.48	62.17	61.29
256	8	30	6	68.05	58.79	55.85
257	8	30	8	65.87	64.89	65.19
258	8	30	10	65.48	64.30	63.57
259	4	50	6	70.26	65.78	63.57
260	4	50	8	70.77	69.08	65.11
261	4	50	10	71.06	69.74	66.77
262	6	50	6	68.84	65.85	63.64
263	6	50	8	65.48	65.03	61.29
264	6	50	10	67.10	59.60	57.74
265	8	50	6	68.05	64.82	49.32
266	8	50	8	65.19	62.39	63.26
267	8	50	10	64.23	61.07	59.97

第7表 粘度及び表面張力測定結果 (20°C/24hr)

実験番号	酸 化 エ チ レ ン (モ ル 数)	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr	粘 度 g/cm. sec		
				0.5%	1 %	2 %
268	4	20	24	0.04582	0.02188	0.02035
269	6	20	24	0.05184	0.01990	0.01726
270	8	20	24	0.02756	0.02141	0.01596
271	10	20	24	0.03684	0.02288	0.01783

実験番号	酸 化 エ チ レ ン (モ ル 数)	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr	表 面 張 力 dyne/cm		
				0.5%	1 %	2 %
272	4	20	24	72.76	65.12	56.51
273	6	20	24	60.26	58.06	55.34
274	8	20	24	60.78	62.61	62.83
275	10	20	24	66.14	59.94	58.28



第8表 溶 解 性 (その1)

試料 溶剤	51	52	72	73	91	106	126	203
2% NaOH	S	S	S	S	S	S	S	S
7% NaOH	S	S	S	S	S	S	S	S
18% NaOH	S	S	S	S	S	S	S	S
H <sub>2</sub> O	S	S	S	S	S	S	S	S
2% KOH	S	S	S	S	S	S	S	S
7% KOH	S	S	S	S	S	S	S	S
18% KOH	S	S	S	S	S	S	S	S
5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	S	S	S	PS	PS	PS	S	S

溶 解 性 (その2)

試料 溶剤	51	52	72	73	91	106	126	203
アセトン	I	I	I	I	I	I	I	I
クロロホルム	H	H	H	H	H	H	PS	H
四塩化炭素	I	I	I	I	I	I	I	I
二硫化炭素	I	I	I	I	I	I	I	I
キシロール	I	I	H	I	I	I	I	I
トルオール	I	I	I	I	I	I	I	I
石油エーテル	I	I	I	I	I	I	I	I
アンモニア	PS	S	S	PS	PS	S	PS	S
氷 醋 酸	PS	H	H	H	H	PS	PS	H
醋酸ブチル	H	H	H	H	H	I	H	H
醋酸メチル	H	I	H	H	H	I	H	H
ベンゾール	I	I	H	H	H	I	H	H
エチル エーテル	I	I	H	H	I	I	I	H
メタノール	H	H	H	PS	H	S	S	PS
エタノール	H	H	H	H	H	H	H	H
ブチル アルコール	H	I	H	H	H	H	H	H

S……溶解    PS……部分溶解    I……不溶解

H……膨潤    D……分解

## 2) 溶剤に対する溶解性

第8表に示す如く反応生成物の水及びアルカリ水溶液

に対する溶解性は低モル数E. O. を使用した場合と同様完全に溶解するが有機溶剤に対しては不溶性なものもあるが低モル数使用した場合と異なる点はクロロホルム、アンモニア、氷醋酸、醋酸エステルに対する溶解性が高い事が判つた。

## 3) 加圧法によるE. O. 使用量, 反応温度, 時間の影響

第9表に示す如くE. O. 使用量を4, 8モルとし反応時間を3, 5時間, 反応温度 50, 100, 150°C の3段階にし, 反応圧力を1~2気圧で行つた。E. O. を4モル使用した場合反応時間3, 5時間において反応温度 100°C の時最も高い分析結果を示した。E. O. 8モル使用した場合は50°C の時が高い値を示した。E. O. 4, 8モル使用した場合共に反応時間が増加しても分析結果は高い結果を示さない事が判つた。反応時間3時間を選び, E. o. 6モルを使つて充分攪拌しつつ, 反応温度は 50~80°C で反応した場合好結果を得る条件と思われる。

第9表 加圧法による反応条件及び分析結果

実験 番号	酸 化 エ チ レ ン (モ ル 数)	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr	分 析 結 果		
				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> と しての C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Iと しての C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (%)	総計 (%)
276	4	50	3	2.46	14.51	16.97
277	4	100	3	9.96	9.51	19.47
278	4	150	3	4.39	8.54	12.93
279	4	50	5	4.84	10.34	15.17
280	4	100	5	7.40	8.83	16.23
281	4	150	5	2.57	9.02	11.59
282	8	50	3	10.24	16.45	26.69
283	8	100	3	8.14	6.58	14.72
284	8	150	3	7.60	10.35	17.95
285	8	50	5	6.46	22.55	29.01
286	8	100	5	5.40	10.62	16.02
287	8	150	5	10.03	8.45	18.48

## 4 総 括

1) 固相反応において均一な製品を得るには充分攪拌することと圧縮したアルカリセルローズを出来るだけ細かくする事が得量をあげるのに望ましいことが判つた。

2) E. O. の導入速度は反応温度  $30^{\circ}\text{C}$  の場合が最も速く、これより高い  $50^{\circ}\text{C}$  では副反応が伴い、又これより低い温度例えば  $20^{\circ}\text{C}$  では反応速度がにぶくなつて結果が思わしくない。

3) 反応にあづかる E. O. のモル数は 6~8 モルが限度で、反応時間は 8~10 時間が適当で、これ以上時間が長くなると液化し易くなる。

4) エーテル化度の高いものは種々の有機性溶剤に溶けやすい。又既して粘度も低い。

5) エーテル基の分析結果から判断すると加圧下に於ける反応の 3 時間と 5 時間の反応時間を比較した場合その差は余りなく、依つて反応時間に 3 時間を選び、E. O. 6 モルを使つて充分攪拌しつつ、反応温度は  $50^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$  で E. O. を吹き込むのが好結果を得る条件と思われる。

終りに臨み本研究を行うに当り、種々御指導御鞭撻を賜つた庄野信司博士、並びに三羽忠広博士、酸化エチレ

ンを提供された日本曹達株式会社に深甚の謝意を表する。

(昭和32年4月 日本化学会10年会にて講演)

# 文 献

- |      |                   |                      |                 |                       |
|------|-------------------|----------------------|-----------------|-----------------------|
| ①    | I. E. C. Anal. Ed | 18                   | 500             | (1946)                |
| ②    | I. E. C.          | 42                   | 2150            | (1950)                |
| ③    | I. E. C.          | 29                   | 114             | (1937)                |
| ④    | I. E. C.          | 45                   | 200             | (1953)                |
| ⑤    | J. A. C. S.       | 72                   | 3954            | (1950)                |
| ⑥    | J. C. S.          | II                   | 1936            | (1952)                |
| ⑦    | U. S. P. 1863208, | (Jun, 14, 1932       | (Jun 113, 1933) | 1941126~8 (Dec. 1933) |
| (8)  | 池村 紘              | ：日本化学会第8年会講演要旨(第3報)  |                 |                       |
| ⑨    | 池村 紘              | ：日本化学会第9年会講演要旨(第4報)  |                 |                       |
| ⑩    | 池村 紘              | ：日本化学会第10年会講演要旨(第5報) |                 |                       |
| (11) | 池村 紘              | ：日大工学研究所彙報 No. 13,   |                 |                       |
| ⑫    | 池村 紘              | ：日大工学研究所彙報 No. 14    |                 |                       |



# 酸化エチレン縮合体に関する研究

(第5報)

ヒドロキシエチルポリビニール

アルコール (H. E. P. V. A.) (1)

(1957 年 5 月 24 日受理)

池 村 糺

Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (5)

Hydroxyethyl Polyvinyl Alcohol (1)

By Tadashi IKEMURA

On the gaseous condensation reaction of ethylene oxide and polyvinyl alcohol, the author investigated the reaction temperature, time, mol number of E. O., especially the influence of catalysts. He also compared the reaction under pressure with gaseous reaction, measured the solubility of reaction products in various organic solvents, and analysed the ether radical by the Morgan method. The results may be generalized as follows:

(1) In order to promote the reaction of E.O. and P.V.A, water and an alkali hydroxide are necessary as catalysts. The author found that about 18% concentration of alkali is effective; Sodium carbonate, piridine, etc., have hardly any catalytic action.

(2) The author varied the mol number from 1 mol to several mols, but the reaction rate does not increase in proportion to the mol number. A concentration of about 2 mols is desirable.

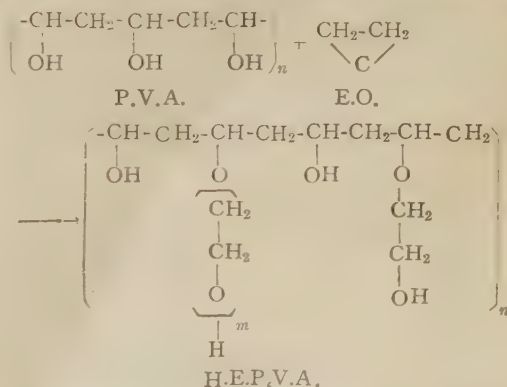
(3) In gaseous reaction, a reaction temperature of 20°C is adequate.

(4) On the reaction under pressure at 50°, 100° and 150°C, the author found that the efficacy of E. O. did not vary with temperature. From the test of reaction products, a temperature of 50~80°C and a reaction time of about 3 hours were found to be suitable.

## 1 緒 言

酸化エチレンとポリビニールアルコール (以下 P. V. A.) との反応については Saul G. Cohen, Howard C. Haas 氏等の 1953 年の報告があり, この外 2, 3 の特許が見られるが, 詳細な報告は見当たらない, 著者は酸化エチレン (以下 E. O.) と種々の化合物との縮合反応を研究して居るので, その一環として表題の問題をとりあげた. P. V. A. は親水性であり有機性溶剤に対して溶解性がないが, 酸化エチレンと反応しグラフト重合を行いこれに親水性と, 更に親有機性を付与した高分子化合物を合成し, これを高分子乳化重合に於ける特殊な表面活性剤として利用する目的で実験を行つた. 本報では反応を気相で行い, 縮合の際の反応温度, 反応時間, E. O. のモル数等, 特に触媒の影響につき検討した. 又加圧下

に於ける反応と気相反応とを比較し, 反応生成物の各種有機溶剤及び酸, アルカリに対する溶解性, Morgan 氏法によるエーテル基の分析等を行つた結果につき報告する. 本法は次の反応式に依つて行われると推定される.



## 2 実験法

### 1) 酸化エチレン、ポリビニルアルコール

a) E. O. : 日本曹達 K. K. の御好意により提供を受けたポンペ入りの酸化エチレンを氷冷液化して使用。

b) P. V. A. : 日本合成 K. K. の重合度 1100, 鹼化度 98.5 mol% 以上, 揮発分 10% 以下, 灰分 1.0% 以下, pH 6~8 製品を使用。

c) 触媒: KOH (濃度 10, 18, 40% 水溶液) NaOH (18% 水溶液) 18%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  水溶液, メタノール 18% KOH, アセトン 18% KOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , ビリジン。

### 2) 気相法による P. V. A. のエーテル化,

E. O. と P. V. A. との反応に於て液相, 気相の両反応が考えられるが, 本報では先ず気相反応を試みた。

P. V. A. と触媒を良く混合して反応器中に入れ, 器内を減圧にして E. O. を導入する。反応条件としては

温度: 20, 25, 30°C,

時間: 8, 24, 48 時間,

E. O. モル数: 2 : 8 を選んだ。

### 3) 加圧下による P. V. A. のエーテル化.

内容 100 cc の坂下製作所製電磁攪拌型加圧釜を使用し, 気相反応に於けると同様 P. V. A. と触媒を良く混合して反応器中に入れ, E. O. を導入した。反応条件としては

温度: 50, 100, 150 °C.

時間: 3, 5, 10 時間,

E. O. モル数: 2, 5, 10 モル,

触媒: 18% KOH, 36% KOH 水溶液,

18% NaOH 水溶液.

反応圧力: 2~3 気圧を選んだ。

### 精製法

反応終了後の生成物をビーカーに取り, アセトンとブタノール (2 : 1) 混液に入れ, フェノールフタレンを指示薬として無水醋酸で中和する。次いで濾過後。エチルアルコールで繰返し洗滌し, 真空乾燥する。

### 4) 分析法

#### a) エーテル基の分析

前報における H. E. C. の場合と同様 Morgan 氏法に従った。

#### b) 溶解性

H. E. P. V. A. の溶解性は製品の処理及び用途につき必要なので, 種々の有機溶剤及び無機溶剤に対する溶解性を調べた。溶剤 10 cc を試験管に取り, これに試

料 100 mg を加え振盪しながら 24 時間放置後, 完全溶解, 部分溶解, 不溶解, 分解及び膨潤に分けた。

## 3 実験結果並びに考察

### 1) 反応温度, 時間, 触媒の影響

上記三つの因子につき検討して見ると, 気相反応の場合第 1 表において E. O. を 2 モルとし, 試料 P. V. A.

第 1 表 気相法による反応条件及び分析結果  
(その 1)

実験番号	酸化エチレン (モル数)	PVA P 1100 gr	反応温度 °C	反応時間 hr	触 媒		分 析 結 果		
					種類	cc	$\text{C}_2\text{H}_4$ としての $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ としての $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (%)	総計
1001	2	5	20	8	18% KOH	5	9.4	34.0	43.4
1002	2	5	20	8	10% KOH	5	7.6	19.3	26.9
1003	2	5	20	8	40% KOH	5	4.6	32.4	37.0
1004	2	5	30	8	18% KOH	5	7.7	32.6	41.3
1005	8	5	25	24	18% KOH	5	12.3	31.8	44.1
					ビリジ	5			
1006	2	5	20	48	18% KOH	5	9.9	14.5	24.4
1007	2	5	20	48	18% KOH	10	9.3	27.9	37.2

第 2 表 気相法による反応条件及び分析結果  
(その 2)

実験番号	酸化エチレン (モル数)	P.V.A P 1100 gr	反応温度 °C	反応時間 hr	触 媒		分 析 結 果	
					種類	cc		
1008	2	5	30	8	アセトン	5	—	—
1009	2	5	20	8	18% KOH アセトン	1 4	—	—
1010	2	5	20	8	$\text{H}_2\text{O}$	5	—	—
1011	2	5	20	8	アセトン 36% KOH	2 3	—	—
1012	8	5	20	8	メタノール 18% KOH	5	—	—
1013	2	5	20	8	ビリジン	5	—	—
1014	2	5	20	8	18% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $5\text{H}_2\text{O}$	5	—	—



重合度 1100 を 5g にし、反応温度、時間を 20°C、8 時間と一定にして触媒として濃度を変えた KOH を使用した場合実験番号 1001~1003 を比較するに、エーテル基の分析結果より 18% KOH 水溶液の場合が最もよい結果を得た。次に E.O. のモル数を 2, 8 モルとし反応時間を 8, 24 時間としたものと比較すると、モル数が増加し反応時間が長時間でも分析結果から見ると収量に大きく影響しないことが判つた。又ピリジンと KOH 水溶液の混合触媒を使用した時は KOH 単独の場合に比し触媒効果が少いようである。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O, ピリジン等は触媒作用が認められない。試料に対する触媒の量は同量用いた場合が結果が良好である。

加圧反応に於いては第 4 表に示す如く試料は 5g を用い E.O. を 2, 5, 10 モルとし、反応温度を 50, 100, 150°C の三段階に分け、反応時間を 3, 5, 10 時間とし、18% KOH, 18% NaOH を触媒として使用した場合の結果である。18% KOH を用い、反応時間を 3 時間として反応温度を各 50, 100, 150°C として、E.O. を 2, 5 モル使用した場合を比較すると、温度変化による分析

第 3 表 加圧反応に於ける反応条件及び分析結果 (触媒 KOH)

実験番号	酸化エチレン (モル数)	P.V.A P 1100 g	反応温度 °C	反応時間 hr	触 媒		分 析 結 果			
					種類	cc	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> としての C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I としての C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (%)	総 計	
1015	2	5	50	3	18% KOH	5	5.3	30.8	36.1	
1016	2	5	100	3	18% KOH	5	13.6	24.3	37.9	
1017	2	5	150	3	18% KOH	5	5.4	30.8	36.2	
1018	5	5	50	3	18% KOH	5	16.1	24.9	41.0	
1019	5	5	100	3	18% KOH	5	13.2	33.8	47.0	
1020	5	5	150	3	18% KOH	5	12.6	39.2	46.7	
1021	5	5	50	5	18% KOH	5	12.8	30.6	43.4	
1022	5	5	100	5	18% KOH	5	13.2	27.5	40.7	
1023	5	5	150	5	18% KOH	5	12.0	33.6	45.6	
1024	10	5	50	10	18% KOH	5	11.5	36.5	48.0	
1025	5	5	50	5	18% KOH	15	10.7	28.1	38.8	
1026	5	5	50	5	36% KOH	2.5	13.5	21.8	35.3	
1027	2	5	50	3	なし	—	—	—	—	
1028	1	5	100	3	18% KOH	5	11.5	17.1	28.6	

第 4 表 加圧反応に於ける反応条件及び分析結果 (触媒 NaOH)

実験番号	酸化エチレン (モル数)	P.V.A P 1100 gr	反応温度 °C	反応時間 hr	触 媒		分 析 結 果			
					種類	cc	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> としての C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I としての C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (%)	総 計	
1029	2	5	50	3	18% NaOH	5	9.6	28.5	38.1	
1030	2	5	100	3	18% NaOH	5	8.9	27.1	36.0	
1031	2	5	150	3	18% NaOH	5	9.3	27.9	37.2	
1032	5	5	50	3	18% NaOH	5	12.1	30.5	42.6	
1033	5	5	100	3	18% NaOH	5	12.6	30.8	43.4	
1034	5	5	150	3	18% NaOH	5	11.9	33.8	45.7	
1035	5	5	50	5	18% NaOH	5	12.2	29.8	42.0	
1036	5	5	100	5	18% NaOH	5	12.8	31.2	44.0	
1037	5	5	150	5	18% NaOH	5	13.2	36.7	49.9	

結果は大差なく、モル数が増加した割に分析結果は高い値を示していない。又反応温度、E.O. のモル数を一定にし、反応時間を 3, 5 時間とした時、反応時間が長くても高い値を示さない。気相法に於ける場合と同様触媒濃度を 36% にした場合濃度が高くなると低い値を示した。以上の結果より加圧反応に於いては、反応温度を 50, 100, 150 °C の 3 段階を選んでも温度差による E.O. の有効率の変化は少く、従つて比較的低温の 50°~80 °C 附近の温度が適当で、反応時間は 3 時間位が、適当と思われる。又触媒濃度は 18% 程度が良い結果を示した。次に触媒として苛性ソーダを使用した場合も、苛性ソーダの場合と大差ない結果を得た。

## 2) E.O. 使用モル数の影響

気相反応、加圧反応両者とも E.O. の使用量を増加してもこれに比例してよい結果が得られず、又使用量の増加は種々の副反応が伴い却つて悪い影響があるようである。実験の結果から推定すると気相法では 2 モル程度、加圧法では 3 モル程度が有効である。

## 3) 溶剤に対する溶解性

P.V.A. は水酸基を分子内に持つて居る関係で多くの有機溶媒に不溶である。この性質は極めて有効に利用されて居るが、時により不利の場合がある。この事を除く為め水酸基に E.O. を作用さすとエーテル型となり親有機溶媒性となる。P.V.A. はアルコール、アセトン、醋酸エステル、炭化水素類及びそのハロゲン誘導体には全く溶解しないが、E.O. の作用によりこれ等有機

第5表 溶 解 性 (その1)

試料	1	2	3	4	5	6	7	8
溶剤								
H <sub>2</sub> O	PS	S	S	S	H	H	S	S
2% NaOH	PS	S	PS	S	H	H	S	S
7% NaOH	PS	S	PS	S	H	H	S	S
18% NaOH	PS	S	PS	PS	H	H	H	H
2% KOH	PS	S	PS	S	H	H	S	S
7% KOH	PS	S	PS	PS	H	H	S	S
18% KOH	H	PS	PS	PS	H	H	S	S
5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・5H <sub>2</sub> O	H	PS	S	PS	H	H	S	S
HCl	S	S	PS	PS	H	H	S	S
アンモニア	H	PS	PS	PS	H	H	S	S

第5表 溶 解 性 (その2)

試料	1	2	3	4	5	6	7	8
溶 剤								
メタノール	H	PS	PS	PS	H	H	PS	PS
アセトン	I	H	H	H	H	H	H	H
クロロホルム	H	H	H	H	H	H	PS	H
四塩化炭素	I	I	I	I	I	I	I	I
二硫化炭素	I	I	I	I	I	I	I	I
キシロール	I	I	I	I	I	I	I	I
トルオール	I	I	I	I	I	H	H	H
石油エーテル	I	I	I	I	I	I	I	I
エチルエーテル	I	I	I	I	I	I	I	I
醋酸メチル	I	H	I	H	I	H	H	H
メチルエチルケトン	I	I	I	I	I	I	I	I
氷 醋 酸	PS	H	PS	PS	H	PS	H	PS
ベンゾール	I	I	I	I	I	H	H	H

S…………溶解.            PS……部分溶解.  
 I…………不溶解.        H…………膨潤.  
 D…………分解.

溶剤及び酸、アルカリに対する溶解性が高くなる事が判つた。この事は乳化重合に於ける特殊な表面活性剤とし

ての使用が考えられる。第5表に示す如く H. E. P. V. A. の合成条件により多少の変化はあるが一般に酸、アルカリに対しては溶解性が良く、有機溶剤の内前記アルコール、ベンゾール、醋酸エステル類には部分溶解か、或は高い膨潤を示し、四塩化炭素、二硫化炭素、キシロール、石油エーテル類には不溶と云う結果を得た。

#### 4 総 括

1) E. O. と P. V. A. との反応を数種の溶剤で試みたがその結果、触媒として水と苛性アルカリがこの反応を進めるために必要であつて、アルカリの濃度は 18% 前後が有効である事が判つた。又触媒の量は試料の P. V. A. と同量程度が良い結果を示した。

アルカリ触媒として、炭酸ソーダ、ビリジン等に就いても試みたがこれ等は殆んど触媒作用がない。苛性アルカリはその濃度が増し、反応温度が増すに従つて副反応があらわれる傾向がある。

2) E. O. のモル数を 1 モルから数モル迄試みたが、これが増加してもモル数の増加と比例的に反応率は増加せず、2 モル程度が好ましい。

3) 気相反応では反応温度は 20°C 前後が適度である。

4) 加圧反応では温度として 50, 100, 150°C を選んだが、温度に依る E. O. の有効率の変化は殆んどなく、反応生成物を試験した結果から見ると、50~80°C の温度を用い、反応時間を約 3 時間にすると適当と考えられる。

終りに臨み本研究を行うに当り、種々御指導御鞭撻を賜つた庄野信司博士、並びに三羽忠広博士、酸化エチレンを提供された日本曹達株式会社に深甚の謝意を表する。 (昭和32年4月 日本化学会10年会にて講演)

#### 文 献

- (1) British Patent 364,323 (January 7, 1932)  
 British Patent 368,530 (March 10, 1932)  
 U.S. Patent 1971, 662 (A. Schmidt, C. Balle, and K. Eisfeld, (August 28, 1934)
- (2) S.G. Cohen and H.C. Haas, J. Am. Chem. Soc., 72 3954 (1950)
- (3) Saul G. Cohen, Howard C. Haas, Herbert Slotnick. J. Poly. Sci., (1953)
- (4) P.W. Morgan. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 18, 500 (1946)
- (5) 池村 紘: 日大工学研究所彙報 No.13.
- (6) 池村 紘: 日大工学研究所彙報 No.14.
- (7) 池村 紘: 日本化学会10年会講演要旨(第6報)



# 白金電着に於ける電流能率に就いて

(1957 年 5 月 9 日受理)

安 房 信 輝\*・山 本 洋 一\*\*

## A Study on the Current Efficiency of Chloroplatinic Acid Plating

By Nobuteru AWA and Yoichi YAMAMOTO

The following results were obtained on the current efficiency of the cathode by plating in one minute in each of eight kinds of plating solutions prepared as shown in Fig. 8.

(1) The current efficiency increased with lower values of pH in the plating solutions and with wider areas of the anode.

(2) Higher current efficiency was obtained in the solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  than in either the solution of  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$  or of  $\text{KNO}_3 + \text{NaHCO}_3$ . The current efficiency became 40 to 70% in the former type of solution and 15% in the latter type of solution when the surface area of the anode was  $0.05 \text{ dm}^2$  and bath temperature was  $70 \pm 3^\circ\text{C}$ .

(3) Higher current efficiency was not obtained in an 1 liter solution containing more than 30 g of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , while a low current efficiency resulted from an 1 liter solution containing 300 g of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

(4) As the plating progressed, the colors of the deposited film on the anode first became light brown then turned to brown, dark brown, dark grey, and black at the end. A sharp decrease in the current efficiency was observed when the color changed from brown to brown.

## 1 緒 言

塩化白金酸またはヂアンミノ亜硝酸白金を主成分とする白金液は現在までによく知られている最も代表的な白金鍍金浴で、前者の浴は 1833 年に Pilt<sup>1)</sup> によつて考えられ、1922 年に Pfanhauser が浴の改良を試みてから一般に普及され、また後者の浴は 1931 年に Keitel と Zschicgner<sup>2)</sup> の協同研究によつて完成されたものである。

しかしながら戦後に於ける白金鍍金の研究や実施例は極めて少なく、僅かに Pfanhauser's 浴の実験例を見るに過ぎず、白金の有する優れた耐蝕性を実用性のある鍍金として利用する域には到達していない現状である。その主なる原因は白金が高価で、鍍金操作が難しい点にある。たとえば電着白金が白金ブラックになり易く、浴組成の変化が激しいなどがその 1 例である。

著者の 1 人<sup>3)</sup>は、白金鍍金に関する系統的な研究を遂行して、Pfanhauser's 浴の改良浴を考え、新しい処方浴に就いて多角的な研究を試みたが、その後未知の分野とされていた白金鍍金操作の陰極電流能率に就いても大方完成をみたのでここに報告する。

## 2 実験方法

10×20 mm の白金プレート<sup>4)</sup>を陽極とし銅鍍金を施したそれと同型同面積のニッケルプレート<sup>5)</sup>を陰極として容量 100cc なる硝子槽に浸し、浸漬表面積が両極とも  $0.005 \text{ dm}^2$  あるいは陽極が  $0.005 \text{ dm}^2$  陰極が  $0.05 \text{ dm}^2$  となる様に固定した。実験は全て 30 mm の極間距離、 $70 \pm 3^\circ\text{C}$  の浴温のもとで行い、電源として 6V、48 AH の蓄電池を用意した。

## 3 実験結果並びに考察

### (1) 塩化白金酸鍍金浴の試作

詳細な研究を行つた結果、塩化白金酸鍍金浴は組成の上で大方次の 4 つに分類して取扱うのが妥当ではないかと考えられる<sup>6)</sup>。

- I  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  の混合浴
- II  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  と  $\text{H}_3\text{BO}_3$  の混合浴
- III  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合浴
- IV  $\text{KNO}_3$  と  $\text{NaHCO}_3$  の混合浴

なお、上記いずれかに該当するが如き多数の鍍金浴を経験的に試作して種々検討した結果、実用性のある鍍

\* 工学部工業化学科 \*\* 工学部教授 \* 1) 以上、陰極電流能率を電流能率と記す。

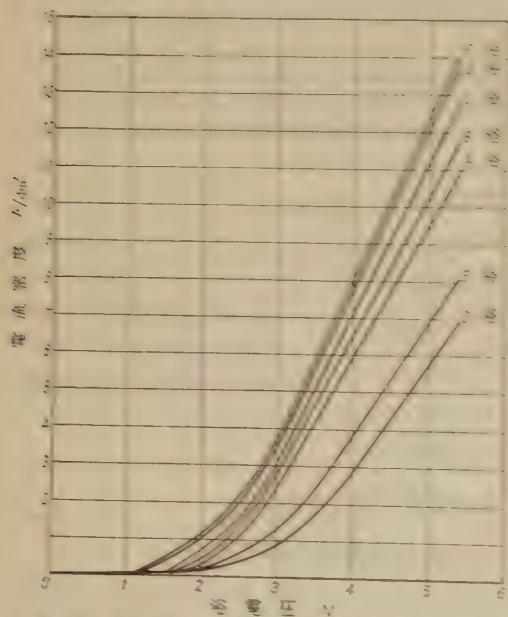
第1表 実験浴の種類

浴の種類	浴	電	液
A 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 21.13g$ , Pt 含有量: 8g,	$(NH_4)_2HPO_4 : 20g$ , $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O : 150g$ , $H_2O : U$	
B 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 34.33g$ , Pt 含有量: 13g,	$(NH_4)_2HPO_4 : 25g$ , $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O : 200g$ , $H_2O : U$	
C 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 66.96g$ , Pt 含有量: 26g,	$(NH_4)_2HPO_4 : 30g$ , $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O : 250g$ , $H_2O : U$	
D 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 84.36g$ , Pt 含有量: 13g,	$H_3BO_3 : 20g$ , $KNO_3 : 10g$ , $NaHCO_3 : 10g$ , $H_2O : U$	
E 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 84.36g$ , Pt 含有量: 13g,	$C_6H_5O_7 \cdot H_2O : 100g$ , $NH_4Cl : 50g$ , $NaOH : 50g$ , $H_2O : U$	
F 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 84.36g$ , Pt 含有量: 13g,	$(NH_4)_2HPO_4 : 40g$ , $H_3BO_3 : 20g$ , $H_2O : U$	
G 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 34.33g$ , Pt 含有量: 13g,	$(NH_4)_2HPO_4 : 40g$ , $H_3BO_3 : 20g$ , $NaHCO_3 : 50g$ , $H_2O : U$	
H 浴	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O : 84.36g$ , Pt 含有量: 13g,	$(NH_4)_2HPO_4 : 30g$ , $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O : 100g$ , $H_2O : U$	

全浴として第1表の8種類の処方浴を考えこれをAWA'S

浴と名づけた。この8浴は Plantauer's 浴の改良浴でもある。

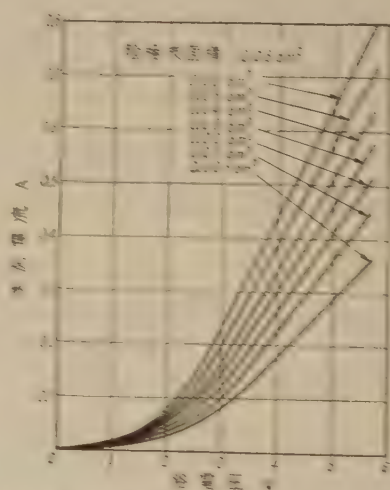
第1表の各浴を用い、浴電圧と電流密度の関係曲線を描くと第1図のようになる。



第1図 各種の配合浴による電流—浴電圧曲線  
H浴とC浴の電流—浴電圧曲線に大  
きく等しい。

この図から見られる、電流密度は、pH値の低い、 $NH_4_2HPO_4$  と  $H_3BO_3$  の混合浴より高くなり、低電流密度は  $(NH_4)_2HPO_4$  と  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  を含ませ、通す Plantauer's 浴に類似した、上記のD浴とE浴の混合浴より高くなることと通観される。従って、H浴の浴液が電流密度増進に最も有効な浴液である。使用性の面で低 pH 浴に劣る。

## (2) 浴電圧と電流密度の調査



第2図 陽極表面積の違いによる電流—浴電圧  
曲線の变化 (F浴の場合)

所要電流密度が比較的高く現れるF浴を用い、陽極表面積による電流変化を調べたところ、電流は表面積が大きくなるほど急激になるが、その増大率は5Vの浴電圧において陽極表面積が  $0.005 dm^2$  の場合と  $1.0 dm^2$  の場合の割合であるA、0.01の場合と割合である1Aのとき、1.0Aに達することを知った。電流密度の増大率と電流密度に数々値を求めた結果である。第2図はF浴の電流—浴電圧曲線、白金の Throwing Power を表し、白金の表面積の増大率である。電流密度を増大させるこの法を用いた。

## (3) $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の添加許容量

次に、浴電圧と電流密度に最も有効な浴液の一つである  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  の4.7gの添加量と浴液のpHを3.2としたF浴の添加許容量を調べた。



6) しかし、著者の研究では、稀薄浴は所要浴電圧に対する電流密度が低く、従つて電着速度が遅く、短時間の操作で既に光沢の失われる結果が現われ、浴濃度の改良の必要性が認められた。即ち、白金含有量の異なる 30 余種の鍍金浴を試作して実験したところ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の添加量としては 20~70 g ( $\text{H}_2\text{O}$  1 l に対して) が適当と思われた。以後次の濃度浴で表わす。

高濃度浴  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  68.66 g (白金として 21 g)

中濃度浴  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  34.33 g (白金として 13 g)

低濃度浴  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  21.13 g (白金として 8 g)

上記の濃度浴は鍍膜の色調、電着速度などを検討して定めたものである。電着速度は高濃度浴ほど大きく、鍍度許容時間も高濃度浴ほど長くなるが液のすくい出しによる白金の損量や塩化物の悪影響などを考慮にいとる実用上では中濃度浴が望ましいと考えられる。

(鍍金浴の調製)

白金の定量を王水中に加熱溶解し、 $\text{HCl}$  で脱硝させ橙色の  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をつくる。次にこれに  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の定量を加え黄色の  $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$  なる醋塩を沈殿させ、更に所要量の  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて沈殿が無くなるまで煮沸する。このとき浴は透明な淡黄色を呈するが、これは白金のアンモノ磷酸塩の醋塩生成を意味する。

#### (4) 電流能率に基づく $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及び $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の許容添加量の推定

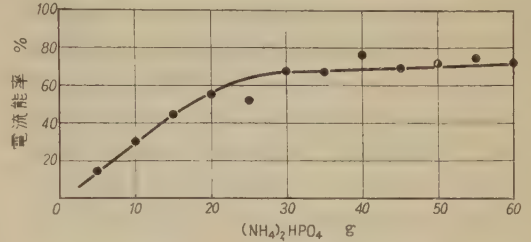
白金鍍金浴は  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  20~50g,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  100~300g 範囲のものが主として使われてきたが、その添加量は余り重要でないと考えられるむきが多く、Pfanhauser 等も自らの論文に磷酸塩の分量は厳密を要しないと述べている。

さて、始めに  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  34.33g,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  200g,  $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$  に  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  を 5g 間隔で 60g まで添加した浴を試作し、1min 流電したときの電流能率について調べた。その結果電流能率は  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の添加量が増すに従い、5g 添加の場合は 16%, 20g 添加の場合は 56% の如く直線的に増大するが、20~30g 添加の間では増し方が緩慢になり、30g 以上を添加しても電流密度は最早増大しなくなることが判明した。この結果は第 3 図に示す通りで、30g 添加の場合の電流能率は 66% であった。

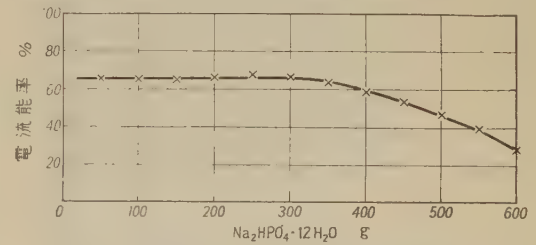
同様に  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  34.33 g,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  30 g,  $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$  に  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の様々な量を加えた 12 種類の浴を作り、それぞれの電流能率について調べた。第 4 図はその結果であるが、この図から  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の添加量は 300g が限度で、それ以上の添加

は電流能率をかえつて低下させる結果になることが明らかになった。

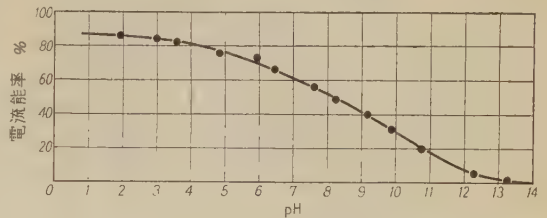
電流能率の点から判断して、磷酸塩の添加量は  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  として 30g あるいはそれ以上、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  として 300g あるいはそれ以下に保持すること



第 3 図 磷酸アンモンの添加量と電流能率との関係



第 4 図 磷酸ナトリウムの添加量と電流能率との関係



第 5 図 浴の pH 値と電流能率との関係

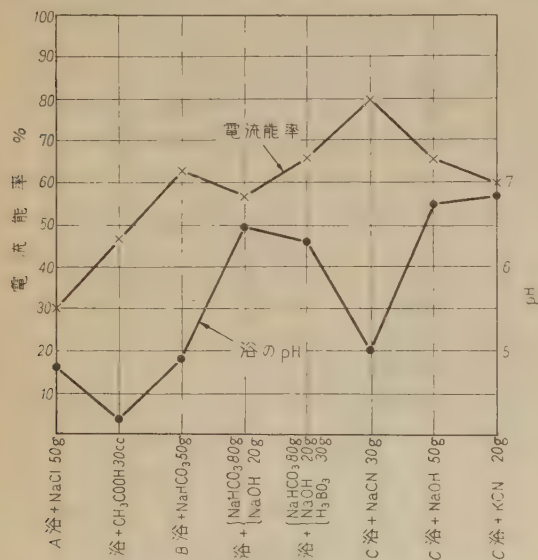
が望ましい。

#### (5) 電流能率と浴の pH 値との関係

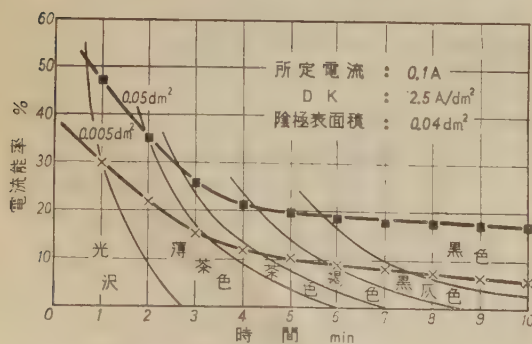
著者の報文「白金めつきに関する研究」〔Ⅲ〕～〔Ⅳ〕によれば、白金電着量は浴の pH が低いほど多くなり、光沢鍍金の許容時間は pH が高いほど長くなる結果が得られている。次に電流能率と浴の pH の関係について調べると、第 5 図の如く、電流能率は浴の pH が 2 前後のときに 85% となり、pH 4.8 では 76%, pH 7.6 では 56%, pH 9.8 では 30% ように pH が高くなるにつれて低くなり、pH 12.3 では 5% 以下に下りそれ以上の高 pH 浴では最早電着は停止される結果が得られた。

さて、上記の実験で使用了浴は  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  34.33g,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  40~50g,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

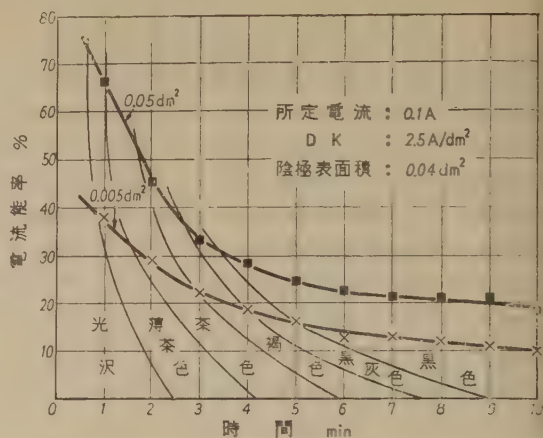
200g,  $H_2O/l$  で所定の pH 値を  $H_3BO_3$  と  $NaOH$  を変えることによって保持させたが, pH 値を変化させるに用いる添加剤の影響を調べる目的で第1表のA浴, B浴, そしてC浴に  $KCN$ ,  $NaCN$ ,  $NaHCO_3$ ,  $CH_3COOH$  などを加え, pH 値を前記の実験で好結果が得られた4~7の間に变えて実験した。第6図はその結果であるが, 電流能率は添加剤の種類を問わず大体浴の pH 値によって定まり, 浴の pH が低いほど大きくなることが明らかになった。ただし, ここにみられた特異な現象として電流能率は  $CH_3COOH$  を加えて pH を下げても大きくならない。 $CH_3COOH$  に限らずこの種の有機酸を塩化白金酸鍍金浴に加えることは不適当である。



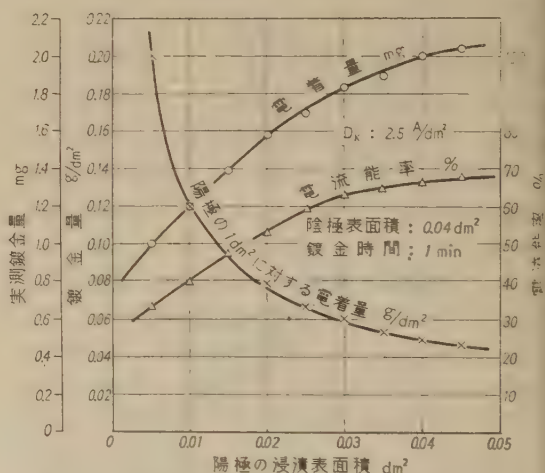
第6図 各種鍍金浴の pH 値と電流能率との関係



第7図 陽極の浸漬表面積を変えた場合の鍍金時間と電流能率並びに鍍膜外観との関係 (H浴の場合)



第8図 陽極の浸漬表面積を変えた場合の鍍金時間と電流能率並びに鍍膜外観との関係 (F浴の場合)



第9図 陽極の浸漬表面積の変化に伴う鍍金量と電流能率との関係 (F浴の場合)

#### (6) $(NH_4)_2HPO_4 + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 浴と $(NH_4)_2HPO_4 + H_3BO_3$ 浴の比較

陰極  $0.04 dm^2$  に対して陽極を  $0.005 dm^2$  または  $0.05 dm^2$  とした場合, 電流能率が鍍金時間によって如何に変化するかを, (1)の項で分類した4種の浴の中の1に該当するH浴と2に該当するF浴について測定したところ第7図および第8図の結果を得た。これにより次の事柄が明らかになった。

- (1) 電流能率は鍍金時間が長くなる程低くなるが, 3~4 min 以上ではさほど低くならない。
- (2) 電流能率はH浴を用いるよりF浴を用いた方が相対的に高くなる。



(3) 鍍膜の光沢面は鍍金時間と共に薄茶色、茶色、褐色、黒灰色、黒色の順で変色する。この際電流能率は光沢面が茶色になる附近で著しく変化し、褐色以後の変色過程ではあまり変化しない。

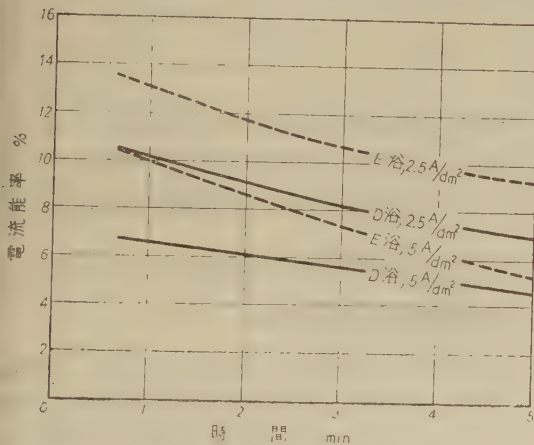
(4) 陽極表面積が大なる程電流能率は高く光沢鍍金を得るための極限時間は短縮される。

次に高電流能率が得られるF浴を用い電流能率と陽極表面積、電着量と陽極表面積の關係に就いて調べた。この結果は第9図に示す通りである。

これより電流能率と電着量は陽極表面積が大なるほど増加するけれども、陽極が相対する陰極の表面積を上まわる場合には最早増加しなくなることが云える。電流能率と電着量にみられる顕著な変化は陽極を陰極よりも遙かに小さい表面積において変えた場合である。

#### (7) $C_6H_7O_7 \cdot H_2O + NH_4Cl$ 浴と $KNO_3 + NaHCO_3$ 浴の比較

分類の3に該当するE浴と4に該当するD浴を、陽極



第10図 電流密度を変えたときの電流能率と鍍金時間との關係 (D浴およびE浴の場合)

と陰極の電流密度を  $2.5 A/dm^2$  または  $5.0 A/dm^2$  としたときの電流能率で比較すると第10図の如くなる。

この図に明らかなようにE浴による電流能率はD浴のそれを上まわり、D浴の  $2.5 A/dm^2$  とE浴の  $5.0 A/dm^2$  で1min鍍金した場合の電流能率では殆んど差がみられない。しかし、両者の浴はいずれも、 $(NH_4)_2HPO_4 + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  浴または  $(NH_4)_2HPO_4 + H_3BO_3$  浴に較べ実用上の電流能率が小さい。

## 4 結 言

現在までに殆んど未知であつた塩化白金酸系鍍金の陰

極電流能率に就いて系統的に詳細に調べたところ大方次の結論に到達した。

(1) 白金鍍金の電流能率は鍍金時間の僅かな差でも急変するので一般に定め難い。

(2) 1min 鍍金した場合の電流能率はA浴で約40%、B浴で約55%、D浴で約68%、D浴とE浴で15%前後、F浴で約65%、H浴で約50%の如く、1minで平均30%の電流能率と考えられる。

(3) 電流能率は  $(NH_4)_2HPO_4$  を30g以上浴中に添加しても変化しない。また  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  の添加量は300gが限度で、それ以上の添加は電流能率をかえつて低くする。

(4) 浴のpH値は小さくするほど電流能率を高めるのに役立つpH値は4~7に保つのが適当で最良のpH浴では7minの鍍金時間で電流能率は50~80%にも達す。しかしpH13.3では5%に下り、それ以上の高pH浴では電着が行われず、従つて電流密度は零になる。

(5) 電流能率は鍍金時間を長くするほど低くなるが、顕著な低下は鍍金の初期から3minにおよぶ間で見られる。

(6) 鍍膜の光沢面は鍍金時間の経過に伴い薄茶色、茶色、褐色、黒灰色そして黒色の順に変化する。この際電流能率は光沢面が茶色になる間で著しく低下し、その後の変色過程では殆んど変化を示さなくなる。

(7) 電流能率は陽極表面積が大なるほど勿論高くなるが、陽極を相対する陰極の表面積より大きくしてもさほど高くはならなくなる。陽極の表面積は陰極と同じまたはそれよりやや大きくして用いることが望ましい。

## 文 献

- (1) W. Pfannhauser, "Electrolytische Metallniederschlag" Springer, 512 (1922)
- (2) Keitel and Zschiegner, 米国特許 1,779,436, Baker O. Co. Inc. に特許権を譲渡。
- (3) (4), (7), 安房: '金属表面技術 (投稿中)
- (5) 安房: 表面技術協会, 日本化学会, 電気化学協会共催, "金属表面処理に関する研究発表大会" にて発表。
- (6) 安房: 金属防蝕, 3, 9, 2~3; 3, 10, 2~3; 3, 11, 2~3; 3, 12, 4~5 (1956)
- (8) 安房: 金属防蝕, 4, 1, 10~11 (1957)

# 浄化下水による製紙用ドライヤーの腐蝕と その防止法に関する研究 (第1報)

鉄の腐蝕に就いて

(1957年8月7日受理)

安房 信輝\*・山本 洋一\*\*

## Study of Corrosion due to Industrial Water (Purified Waste Water) of Paper Dryers and Methods of Prevention thereof (1st Report) On the Corrosion of Iron.

By Nobuteru AWA and Yōichi YAMAMOTO

An iron plate immersed in industrial water corrodes very rapidly, this corrosion rate being approximately twice that in distilled water, well water, or city water.

The reason why the iron plate in the industrial water corrodes very rapidly is that the quantities of salt, sulphates, ammonia, etc., which are contained in industrial water are 2 to 10 times more than those in well water. It is thought to be preferable, therefore, to adopt the following two methods of corrosion-proofing.

- 1) Cathodic protection making use of electrolytes contained in the water.
- 2) Addition of an inhibitor.

### 緒 言

浄化下水を工業用水として利用する懸案はかなり古くから出されていたが、結局これを実際に利用したのは米国のベツレヘム製鋼会社が最初で、ここでは1942年春頃から冷却用、めつき洗滌用として使用した。一方、我が国では1941年の春頃から千住製紙株式会社の手によつて調査研究が進められ、1951年の秋から製紙用水として使われるようになった。

浄化下水が工業用に利用されるようになったのは会社の近辺に水量がとばしかつたことと、高潮時に多量の海水が這入りこんで、河川を暫々汚染するためであつたが最近では浄化下水を使つた方が水質も確かであり、量的にもかなり期待がもてるとして他の多くの会社が給水を要求している現状にある。<sup>1)</sup>

浄化下水の工業用水への利用は、未利用資源の再活用という点においてかなり重要視されているが、それと同時に浄化下水による鉄鋼の腐蝕が大きな問題となり、現に水源の三河島、芝浦両下水処理場において鋼製の汚泥掻寄機や攪拌機が予想以上に腐蝕し、千住製紙株式会社でもドライヤーの腐蝕が紙質を悪くして困ると申し出ている。

腐蝕による機械の毀損や浪費、それに紙質の低下などは浄化下水によつて一層助長されるものと考えられ、著者等は1952年の秋からこれが防蝕のための研究に着手した。

本報は防蝕対策の基礎となる腐蝕について報告する。

### 2 浄化下水の現状と将来

現在、製紙用に使われている浄化下水は荒川、台東両区の下水を収容している三河島下水処理場の水で、処理場で生下水を沈澱し処理し急速濾過した比較的良好な水が活性汚泥処理水の一部が製紙用に使われている。処理場の急速濾過工事は1954年秋に完成し、濾過池容量は15,000 屯/日である。しかし近い将来にはこれを25,000 屯/日 位に拡張する計画のようであり、浄化下水の工業への利用は今後更に多くなるものと思われる。

目下のところ受水量は約180,000 屯/日、活性汚泥法で処理されるのはその中の約65,000 屯/日、その残りは散水濾床を通り消毒されたものだけが放流されている。

### 3 浄化下水の水質

生下水は次の工程を経て処理される。

生下水→沈澱池水→処理下水→濾過水

\* 工学部工業化学科

\*\* 工学部教授



処理している間に腐蝕性のある不純分は次第に除去されるけれども、その模様は第1表に示す如く、なお多くの不純分を残存する。

それに水質は一定したものでなく、季節による変化は

第1表 処理による下水の水質変化  
(4月から7月迄の平均値 単位 p. p. m.)

項 目	生 下 水	沈澱下水	処理下水	濾 過 水
色	暗灰色	暗灰色	淡灰黄色	無 色
臭	悪 臭	悪 臭	ナ シ	ナ シ
溶解性物質	659	732	1087	1126
溶解酸素	1.33	0.70	2.12	2.63
窒素 <sup>アンモニ</sup>	18.81	22.60	11.75	10.43
〃 (亜硝酸性)	0.25	0.19	0.29	0.24
〃 (硝酸性)	0.11	0.17	0.3	0.31
塩化物 <sup>(Clとし)</sup>	262	306	394	375
B. O. D.	199	152	5.18	2.48
硫 化 物	52.03	50.19	6.58	5.52
油 類	21.80	10.00	2.92	2.12
鉄	—	—	2.30	1.73
pH	6.89	6.90	7.07	7.06
硬 度	—	—	255	247
透 視 度	2.63	3.93	52.7	95
濁 度	—	—	6.00	2.55
浮 遊 物 質	278	177	34.00	19.60

(濾過効果の有無にかかわらず記載する)

第2表 汚泥処理水の月別分析結果 (単位: p. p. m.)

月別	pH	気温	水温	浮游物	蒸 発 残 渣		窒 素 物		硫 化 物	細 菌	遠 藤
					総 量	灰 分	総 量	アンモニヤ性		聚 落 数	赤 化 菌
1	7.1	10.5	10.0	114	2.791	1.872	16.9	10.3	0.73	272,000	1,670
3	7.2	15.8	11.7	130	3.028	1.921	14.9	11.9	1.07	449,000	3,800
5	7.5	26.2	19.5	94	1.325	0.935	15.7	13.0	1.12	408,000	4,350
7	7.4	34.0	27.3	80	1.194	0.753	13.1	9.4	0.78	220,000	2,700
9	7.3	24.5	22.0	73	0.773	0.464	7.3	0.6	0.25	210,000	1,600
11	7.5	19.1	17.4	110	3.213	1.957	13.3	11.1	0.72	188,000	950
平均	7.3	21.1	18.0	96.8	2.288	1.507	13.0	9.6	0.74	311,250	2,545

この表はいずれも 15 回の実験における平均値で示しているが、殆んど例外なく腐蝕性は蒸溜水、水道水、堀井水そして浄化下水の順序で大きくなり、春期の浄化下水は蒸溜水に較べて約 2 倍の腐蝕性を示すといえる。ドライヤーの表面のように鉄表面が常に活性を保つとすれば浄化下水により計算上年間 1dm<sup>2</sup> に付 3.431g (12.0C) の鉄が消耗することになる。

勿論のこと、一日うちでも朝と夜とで不純分の比や量が変わつて了う。年代、高潮水における塩分の増加、雨水の混入などにも大きく影響する。

したがつて、浄化下水による腐蝕の程度は一概には論じ難いものになる。しかし著者の研究を総合すると、浄化下水による腐蝕を夏期水と冬期水に大別して考えることが適當のように思える。そして殆んど例外なく冬期の水は夏期の水に較べて腐蝕性が大きいと云える。第2表は汚泥処理した比較的不純な水を月別に採取し分析した結果であり、第3表は現在製紙会社にて使用中の夏期と冬期の汚泥処理水およびその近辺の堀井水の分析結果である。なお第4表はそれより3日位おくれて採取した汚泥処理水と多摩川上流附近の堀井水を遠隔せる8個処の地区から採取混合した水〔I〕および文京、渋谷両地区から採取した4種の堀井水の混合水〔II〕の分析結果である。

#### 4 Immersion Test

100×250 mm、厚さ 0.2 mmの軟鋼板 (C 0.07%, Mn 0.35%, P 0.01%, S 0.01%, Si tr, Cu 0.25%) を水質の異なる4種類の水を入れた4個の 1l 容量の広口びんに浸し、密閉式で所定時間経過後の腐蝕減量を測つたところ第5表に示すような結果を得た。なお第1図は浸漬3日後の腐蝕状況である。

しかし、殺菌剤として多量の液体塩素 (通常 1p. p. m. 以上) を含む水道水の腐蝕性はかなり大きく、また淡水でもある種の坑内水とか酸性河水であれば浄化下水よりも腐蝕性は遙かに大きくなる。したがつて水による腐蝕割合は一概に論ずることは出来ない。

なお、第5表は密閉式浸漬で行つたために腐蝕量が極めて少なくなっているが、これを開放式浸漬で行うと夏期

\* 以後の研究もこれと同じ軟鋼板を使う。

第3表 製紙会社にて使用中の汚泥処理水の分析結果 (単位:p.p.m.)

項 目	浄化下水	浄化下水	堀井水	堀井水
採 取 日	8月10日	2月15日	8月10日	2月15日
アンモニウム塩 (NH <sub>4</sub> )	微量	少量	無 し	無 し
硫酸塩 (SO <sub>4</sub> )	47.1	142.0	9.1	10.8
硝酸塩 (NO <sub>3</sub> )	微量	微量	痕 跡	微量
塩化物 (Cl)	218.3	708.0	21.2	27.7
過マンガン酸加里消費量	29.6	54.2	2.3	3.5
銅および鉛	無 し	無 し	無 し	無 し
pH	7.2	6.8	7.3	7.3
全 硬 度	5.5	15.4	3.9	5.8

第4表 夏期水および冬期水と堀井水の分析結果 (単位:p.p.m.)

水 種	浄化下水	浄化下水	堀井水	堀井水
項 目	(夏期)	(冬期)	(I)	(II)
アンモニウム塩 (NH <sub>4</sub> )	微量	14.3	微量	無 し
硫酸塩 (SO <sub>4</sub> )	48.2	160.2	8.9	29.6
硝酸塩 (NO <sub>3</sub> )	微量	痕 跡	微量	微量
炭酸塩 (CO <sub>3</sub> )	無 し	殆ど無し	無 し	無 し
磷酸塩 (PO <sub>4</sub> )	微量	25.2	無 し	無 し
塩化物 (Cl)	215.4	680.1	24.4	13.2
過マンガン酸加里消費量	21.7	52.3	2.9	2.6
pH	7.4	6.8	7.5	7.6
全 硬 度	5.1	15.3	5.3	7.5

水 種	浄化下水	浄化下水	堀井水	堀井水
項 目	(夏期)	(冬期)	(I)	(II)
アルミニウム (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	11.5	48.7	23.3	22.1
硅 酸 (SiO <sub>2</sub> )	6.1	19.6	18.2	14.8
カルシウム (CaO)	32.6	96.2	31.4	23.2
マグネシウム (MgO)	43.2	46.3	12.1	9.6

の浄化下水では 0.0025 g/dm<sup>2</sup>/hr, また冬期の<sup>(\*)1)</sup>浄化下水では 0.0042 g/dm<sup>2</sup>/hr となり, 腐蝕は増加する。

連続廻転する製紙用ドライヤーの場合はスケールによる腐蝕の抑制作用が紙圧とその研磨作用で消滅するため, ドライヤーの腐蝕はかなり苛酷な条件のもとで促進されることになる。

第5表 4種の水による鉄の腐蝕減量 (密閉式)

温 度: 12°C  
浸漬期間: 5日間

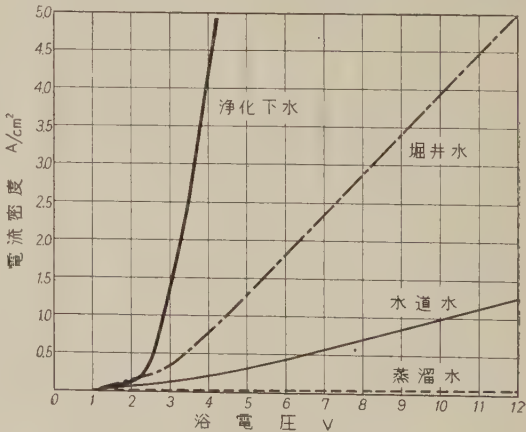
水 種	試片重量 (g)	腐蝕減量 (g/dm <sup>2</sup> )	相 対 腐 蝕
蒸 溜 水	9.2478	0.0251	1.00
水 道 水	9.2567	0.0312	1.24
堀 井 水	9.5312	0.0382	1.52
浄化下水	9.4011	0.0603	2.40



第1図 Immersion Test による鉄の腐蝕状況  
浸漬後3日目  
液温は約12°C

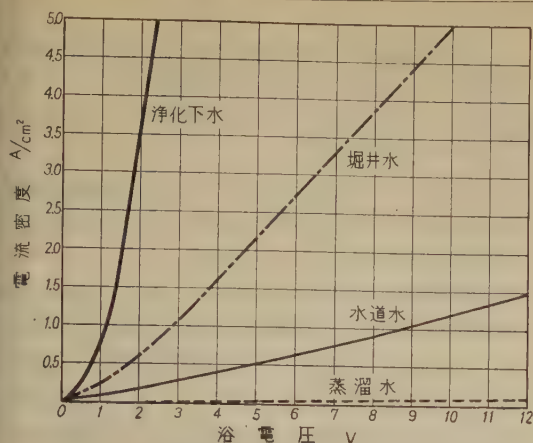
5 R. G. Y. Corrosion Test

1.2 mm φ の白金線または鉄線の2本を陽極と陰極にして, 蓄電池 (6V, 48AH) 2個を電源にあて, 摺動抵

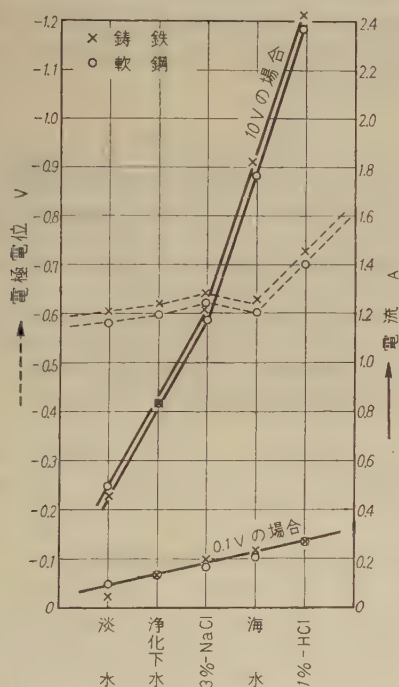


第2図 白金線による電流密度-浴電圧曲線 (12°C)

\*1) 腐蝕減量は腐蝕時間によつて大きく支配される。以上の結果は6日間浸しておいたときの平均値である。



第3図 鉄線による電流密度—浴電圧曲線



第4図 鑄鉄と軟鋼の腐蝕的傾向の比較

抗器を 1.0 V/min の速度にスライドさせて電圧と電流の変化曲線を描き、電流の大小によつて腐蝕性を検討した。

なお、この場合、容量 100 cc のビーカーを用い水深を 5cm、極間距離を 30cm とした。

この試験結果は第2図および第3図に示す通りで、各々の水による腐蝕傾向が蒸溜水、水道水、堀井水、浄化

下水の順に大きくなることを示している。

この2つの曲線は、浄化下水は 1.8V 前後の浴電圧で分解することおよび浄化下水にかなり多くの電解質が含まし、それによつて鉄がよく腐蝕されることを示している。

以上のように浄化下水による鉄の腐蝕は淡水に較べて概して大きい。ところが 3%-NaCl、海水、10%-HCl に較べれば小さい。第4図がその一例で、図の実験は R.G.Y. Corrosion Test による 0.1 V、1.0 V 当りの電流、点線は電位差を示している。<sup>\*)</sup>

以上の2つの実験は4月下旬の浄化下水を使った場合の結果である。

## 6 鉄の腐蝕と水色変化

蒸溜水は色度が鮮明で錆は全て水底に沈殿するが、浄化下水の場合は鉄試片が見えない位の赤茶色乃至褐茶色で染り、沈殿物の一部は試片上にも見られる。この際沈殿物は鉄の腐蝕を抑制する保護皮膜となり、その顕著な効果は密閉試験の場合には開始後 12 日、開放試験の場合にはそれより早い日数でみられる。この沈殿物は外見上コロイドを呈するが著者の分析では普通の錆  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と僅かな塩化第一鉄アンモンの如き醋塩が検出されている。その他、黑色物質の点在が観察されるが、これは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ではない。

苛酷な条件下にある堀井水または河水の多くは外観上淡鼠色乃至淡黄色を帯び、機械的濾過では脱色しにくく、コロイド状あるいは微細な浮游物などは勿論砂濾では除去出来ない。この点浄化水は無色で、その水酸化アルミニウム状の浮游物などは濾過して除去ことが極めて容易である。

## 7 防蝕法に関する考察

水による鉄鋼の腐蝕は、水中のある種の不純分によつて支配される。腐蝕性の大きい浄化下水が冬期であり、小さい浄化下水が夏期であるのも、冬期が夏期に較べて水中の腐蝕系不純分を多く含有するためである。著者が分析した結果に基くと冬期水はひどいときには夏期水に比し第4表の如き組成比を有し、堀井水<sup>\*</sup>に較べて硫酸塩が 10 倍強、硝酸塩および塩化物が各々 20 倍強、有機物が 10 倍強も多くなっている。その他アンモニアなどは浄化下水だけに検出されている。

\*) R.G.Y. Corrosion Test は初期腐蝕の判定として決定的なものであろう。ポーログラフ法による微量電流を感知すれば更に効果的である。

\*) 腐蝕の間接的判定の目的で暫々行われている。



(1) 不純分の処理. 塩酸はアンモニアと化合して塩化アンモンとして存在し、これが腐蝕の原因になつてい  
ると考えられるので、これに屑鉄を投入して暫時的に第  
一塩化鉄アンモンに変えることを試みた。ところが 0.2  
g/l の鉄を溶しこんで 300 hr 後の結果をみても相対腐  
蝕は 1.8 前後となり余りよい結果は得られなかつた。

(2) Inhibitor Inhibitor の効果は顕著ではあるが、  
多量の水にこれを添加することはコスト高につき不可で  
ある。石鹼副産物および松ヤニ添加については次報で述  
べる。

(3) 陰極防蝕法. (1), (2)はいずれも適応性がない。  
浄化下水はやはり電解質不純分を逆に利用して陰極防蝕  
法を実施するのが最も賢い策ではないかと考えられる。

## 8 結 言

蒸溜水、水道水、堀井水、および浄化下水による鉄の  
腐蝕的傾向の結果は Immersion Test と R. G. Y.  
Corrosion Test とで大体一致する。Corrosion Test  
は初期腐蝕を迅速に判明するのに有効な方法である。実  
験結果を総括すれば次に示す通りである。

(1) 蒸溜水、水道水、堀井水および浄化下水の相対腐  
蝕は 1.00 : 1.24 : 1.52 : 2.40 であつた。ただし堀井水  
は多摩川上流近辺の井戸水、浄化下水は春期採取のもの  
である。

(2) 鉄が浄化下水で特に腐蝕され易いのは浄化下水中  
に不純分として硫酸塩、硝酸塩、塩化物、アンモニウム  
塩あるいは腐蝕を促進させる可溶性塩類などを多量に含  
有しているためである。

(3) 冬期の浄化下水は夏期のものよりも腐蝕性不純分  
を多量に含んでいるので平均して鉄の腐蝕は夏期に較べ  
冬期の方が 2 倍弱も多くなつてゐる。

(4) 密閉試験の結果では蒸溜水による鉄の腐蝕は約  
0.025 g/dm<sup>2</sup>/5day (平均侵蝕度 0.08 mm/year) 程度で  
あり、これと同一実験において冬期浄化下水による腐蝕  
は約 0.060 g/dm<sup>2</sup>/5day であつた。ところで浄化下水を  
蒸溜させた水による腐蝕は、水道水から作つた蒸溜水に  
較べて数%大きくなつた。

(5) 浄化下水による鉄の腐蝕は他の方法で防止するよ  
りも陰極防蝕法を採用して電解質不純分を逆に利用して  
防蝕する方が賢い。

## 参 考 文 献

- (1) 野中, 沢田, 水道協会雑誌, 252, 38 (1955)
- (2) 沢田, 工業用水, 2, 107 (1956)
- (3)(5) 安房, “水による金属の腐蝕と防蝕” 11, (1956)
- (4) 千住製紙株式会社の分析結果 (1941)
- (6) 山本, 安房, 工業用水, (投稿中)
- (7) 安房, 千住製紙株式会社報告, 1, 3 (1953)
- (8) 安房, 千住製紙株式会社報告, 3, 1~4 (1953)
- (9) 安房, 千住製紙株式会社報告, 4, 1~4 (1953)
- (10) 安房, 千住製紙株式会社報告, 2, 2 (1953)

# 浄化下水による製紙用ドライヤーの腐蝕と その防止法に関する研究 (第2報)

石鹼添加と陰極防蝕法の併用による防蝕効果

(1957年8月7日受理)

安房 信輝\*・山本 洋一\*\*

## Study of Corrosion due to Industrial Water (Purified Waste Water) of Paper Dryers and Methods of Prevention thereof (2nd Report)

Effectiveness of Soap-Additive and Cathodic Protection  
Methods of Corrosion-Prevention.

By Nobuteru AWA and Yoichi YAMAMOTO

An iron plate immersed in industrial water may be protected against corrosion by the application of cathodic protection. The iron plate is well protected against corrosion merely by connecting a circuit with a zinc plate whose surface area is  $\frac{1}{50}$  to  $\frac{1}{80}$  of the iron plate area.

The corrosion of the iron plate is also protected by adding soap water of 0.1 to 0.2% to the industrial water in which the iron plate is immersed.

The anti-corrosion effect on the iron plate will not be reduced very much even when the soap water is dried out into soap films.

### 緒 言

第1報の分析結果と R.G.Y. Corrosion Test の結果に明らかなように浄化下水にはある程度の電解質成分が含有されている。

そこでこの電解質成分が陰極防蝕法を実施するにたる量であるか否か、それに Inhibitor、特にそれが dryer の表面で乾燥し固化した場合にどの程度の防蝕効果を生ずる、それに陰極防蝕法を併用した場合に重疊的效果がどのようにあらわれるかの三点について研究し、その一部の結果について報告する。

### 2 防蝕法の応用に関する考察

浄化下水を利用する場合は各々その使用目的に応じ防蝕方法を大体次の6項目に分けて考えることが出来る。<sup>1)</sup>

- (1) 塗 装
- (2) 鍍 金
- (3) 耐蝕性金属材料
- (4) 水の処理

(5) 腐蝕抑制剤の添加

(6) 陰極防蝕法

しかるに塗装と鍍金は剥離後の修理が困難であり、塗装は摩擦部分には使えない。耐蝕金属は高価なために広範囲に使用することが出来ない。同様に水の処理も量的にみて困難である。結局、実際的な見地からこの場合の防蝕法は腐蝕抑制剤の添加と陰極防蝕法に限られると考えられる。以下この方法について述べる。

### 3 石鹼添加による防蝕効果

Inhibitor として塩基性物質、コロイド有機物質、高分子化合物および乳化油などが使われるが、浄化下水には量産が容易で廉価なものでなくては使えない。著者は資料獲得の目的であらかじめ 12 種の Inhibitor について検討したが上記に適応するものとして石鹼が最も優れていると断定した。<sup>2)</sup> 石鹼は紙質をなめらかにし、dryer 表面に固形皮膜として密着し、乾燥時の防蝕にも有効であると推定される。

#### (a) 実験方法

\* 工学部工業化学科。 \*\* 工学部教授

第1表 石鹼の塗布および乾燥方法

試験片 符号	石鹼水処理方法	乾燥方法
1	石鹼水塗布せず	ガスバーナーの還元焰上 *1)
2	0.1%—石鹼水を1回塗布	"
3	1.0%—石鹼水を1回塗布	"
4	0.1%—石鹼水を5回塗布	"
5	1.0%—石鹼水を5回塗布	"
6	0.1%—石鹼水を1回塗布	ガスバーナーの還元焰中 *2)
7	1.0%—石鹼水を5回塗布	"

\*1) 平常 12°C に加熱されたドライヤーについて検討するために、不完全燃焼焰上で乾燥して酸化を防ぐようにした。  
\*2) 還元焰内で四三酸化鉄になるようにした。

第1報の場合と同じ軟鋼板を用い、それを 5×5 cm に切断して全表面を 50cm<sup>2</sup> とし第1表の方法で処理し、それを冬期の浄化下水に 2 sec だけ浸し、そのまま引き揚げて硝子棒に懸吊した。実験の目的は各試片の発錆時間と発錆状態を観察することにある。

(b) 実験結果

実験結果は第2表に示す通りであるが、これを要約すれば次のようである。

- 2)
- (1) 石鹼水を塗布した鉄板は塗布しない鉄板に較べ防蝕効果が2倍強大きい。
  - (2) 防蝕効果は 0.1% 石鹼水を塗布するよりも 1.0% 石鹼水を塗布したものの方が大きい。

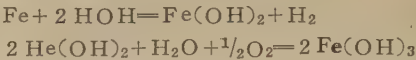
第2表 処理方法の異なる石鹼皮膜の防蝕効果

試験片 符号	発錆時間 (hr)	発 錆 状 況
1	45	浸漬された部分は完全に錆びる。
2	70	全面が一様に錆びる
3	100	部分的に僅かに錆びる
4	100	"
5	120	"
6	100	"
7	100	"

(3) しかも 0.1% 石鹼水を適当に乾かして5回塗りしたものと 1.0% 石鹼水を一回塗りしたものとでは防蝕効果の点で殆んど差がない。濃厚な石鹼水を用いる方が手数がはぶけて有利である。

\*1) 以後の実験もこれと同じ軟鋼板を使う。  
\*2) 石鹼水の pH は 10.2  
\*3) 三井金属鉱業（株）の電解亜鉛

石鹼皮膜による鉄の防蝕は皮膜が外気の温度を吸収して



なる反応を起さないためであるが、万一水分を吸収したとしても直ちに液化して Inhibitor として役立ち鉄を錆させない。

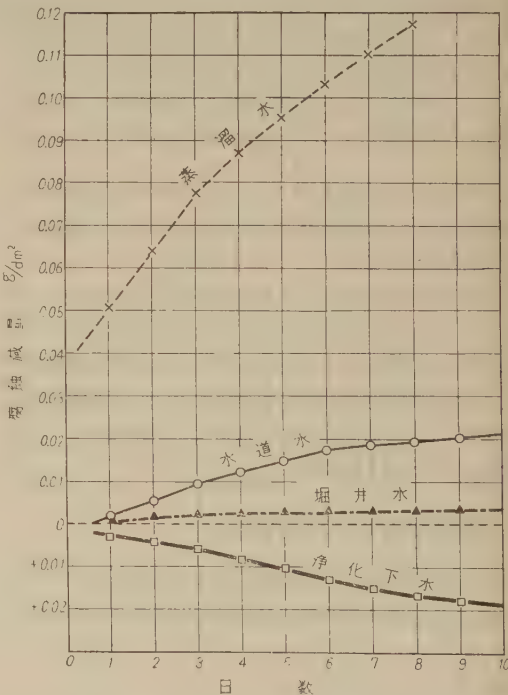
しかし、第2表に明らかなように石鹼皮膜は鉄の発錆期間を長くさせるにすぎず、これだけで完全防蝕を計ることは不可である。鉄表面の粗滑による干涉皮膜のムラなどから推察しても Inhibitor あるいは2元系混合腐蝕抑制剤による乾燥皮膜だけで完全に防蝕することは期待薄である。

4 流電陽極法による防蝕効果

流電陽極法は電池作用により亜鉛やマグネシウムで鉄を陰極的に防蝕する方法である。

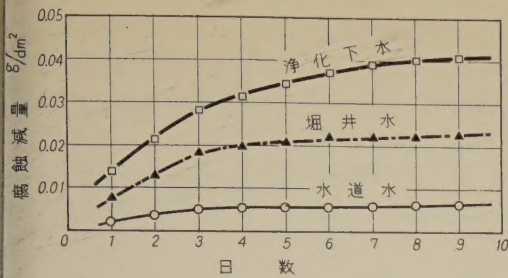
(a) 実験方法

10×5 cm の軟鋼板と 1.0×0.5 cm の亜鉛板を5 cm の距離に結び、それを蒸溜水、水道水、堀井水あるいは



第1図 亜鉛に結んだ鉄の腐蝕減量 (12°C)





第2図 鉄に結んだ亜鉛の腐蝕減量 (12°C)

冬季浄化下水を満した 500 cc 容量ビーカーに浸し、中和法により軟鋼板と亜鉛板の減量を定期的に測定した。

## b) 実験結果

第1図、第2図を要約すれば流電陽極法による防蝕効果次のようである。

- (1) 鉄は単独浸漬の場合に較べ遙かに錆にくくなる。
- (2) 浄化下水中の鉄は完全に防蝕される。この際、複分解反応で生じる鉄表面上の沈澱析出は空気中の炭酸瓦斯と反応して緻密な層につくり、これが腐蝕に対して保護作用の役目を更す。
- (3) 防蝕効果は鉄と亜鉛との間のエネルギー差が大きいほど顕著に現われる。したがって電解質成分の多少に影響してその程度が決まる。エネルギー差は蒸溜水、堀井水、浄化下水の順で大きくなる。
- (4) 蒸溜水を除く他の水はいずれも微量含有する電解質成分の作用により陰極防蝕法の効果が現われる。浄化下水中の鉄は腐蝕が全く停止しスケール附着によりかえつて増量の傾向を示す。水道水および堀井水中の鉄は単独浸漬に較べ腐蝕量が  $\frac{1}{2}$  あるいはそれ以下に減る。
- (5) 詳細な実験により、冬季浄化下水中の鉄を防蝕するには  $1 \text{ dm}^2$  の鉄に  $\frac{1}{160}$  程度の亜鉛を 10~20cm の距離に接近して結線するか、 $\frac{1}{70}$  程度の亜鉛を 4 cm の距離で結線するだけで達成されることが判明した。なお、防蝕効果は時間と共に向上するため 300 hr 後には亜鉛を  $\frac{1}{100}$  以下の表面積にしても鉄は腐蝕されない。

第3表 鉄および亜鉛の腐蝕減量 (連続測定法)

鉄  $100 \text{ cm}^2$  (10cm × 10cm) 裏側は絶縁塗布  
 亜鉛  $10 \text{ cm}^2$  (1cm × 1cm) "  
 極間距離 3 cm,  $12 \pm 2^\circ \text{C}$ , 10 日間

水 種	鉄の腐蝕減量 (g/dm <sup>2</sup> )	亜鉛の腐蝕減量 (g/dm <sup>2</sup> )
蒸 溜 水	0.1637	—
水 道 水	0.0214	0.0058
堀 井 水	0.0029	0.0281
浄化下水	+0.0315	0.0412

(6) 連続法により浸漬 10 日後の鉄と亜鉛の溶解量を測ると第3表のようになる。即ち蒸溜水中の鉄は亜鉛を結ぶことにより、かえつて腐蝕を促進する傾向を示す。浄化下水は鉄表面にスケールを附着させるので防蝕効果は時間と共に向上する。白色味のあるスケールは外部との接触遮断に極めて有効である。

## 5 浄化下水の温度の影響

石鹼水と陰極防蝕法の効果は dryer の乾燥部分で消滅する。生成するスケールも紙圧と研磨作用とでその殆んどが除去されるであろう。作業中において dryer の表面温度は約  $120^\circ \text{C}$  を保っている。次に浄化下水の温度の影響について調査した。

### (a) 実験方法

$5 \times 10 \text{ cm}$  の軟鋼板に懸吊孔をあげ硝子製フックに吊し写真1の腐蝕試験器の中で1日 10 時間宛 20 日間の浸漬を行つた。使用温度は  $0.5^\circ \text{C}$  間隔で  $10^\circ \text{C}$  から  $100^\circ \text{C}$  まで、試験結果は蒸溜水を含め総計 4,400 時間を要して行つたものである。

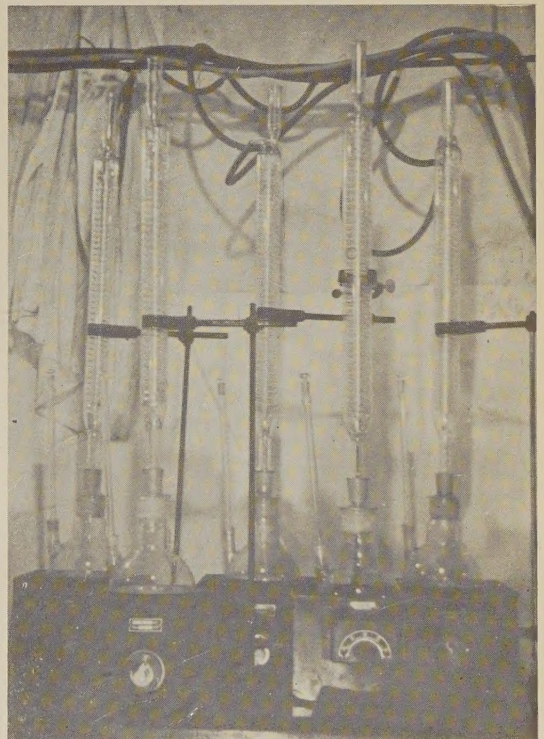
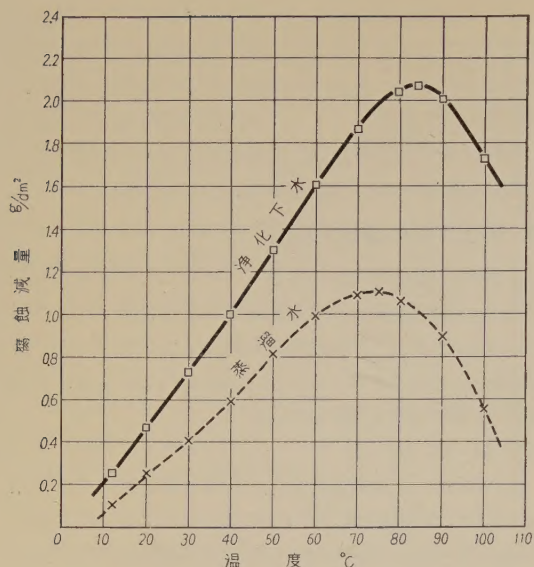


写真1 加温腐蝕試験器

\*4) スケールは時間と共にその量を増す。但し静止状態の場合。

\*5) 水蒸気は硝子壁上で液化する。



第3図 鉄の腐蝕減量と水温の関係  
(1日10時間短加温, 20日間連続浸漬)

水量: 500 cc, 水温誤差  $\pm 2^{\circ}\text{C}$

註1.) 水温  $12^{\circ}\text{C}$  の浄化下水による腐蝕減量  $0.2412 \text{ g/dm}^2/20\text{日}$ , 同じく蒸留水による腐蝕減量  $0.1004 \text{ g/dm}^2/20\text{日}$  は第1報第1表から引用し換算した値である。

註2.) 浄化下水は冬期(3月)に採取したものである。

### (b) 実験結果

第3図の結果について考察すれば, 次の通りである。

(1) 蒸留水中の鉄は  $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ , 浄化下水中の鉄は  $80\sim 90^{\circ}\text{C}$  の間で腐蝕の極大値を示し, その温度から遠ざかるほど腐蝕は減少する。

(2) 蒸留水と浄化下水が鉄に与える腐蝕減量の温度的ズレは水中の腐蝕不純分の量と比に影響する。

(3) 鉄の腐蝕は諸般の化学反応が温度を加えるほど速やかになると同様に臨界温度までは確かに温度に略比例して腐蝕を加速する。しかし臨界温度, 即ち沸騰点近くになると空気中の酸素やその他のガスが溶解しなくなるために腐蝕は急に小さくなる。

(4) 鉄表面積を  $100 \text{ cm}^2$ , 亜鉛表面積を  $1 \text{ cm}^2$  として結線し浄化下水中に浸した場合, 亜鉛は常温のときと同

じ防蝕効果を鉄に与えながら,  $60^{\circ}\text{C}$  では常温の場合の2倍程度多く消耗し, 鉄表面のスケールを除去する程度に攪拌してやると2日間の連続試験で亜鉛は  $0.005\sim 0.009 \text{ g/dm}^2/\text{hr}$  以上も消耗する。

(6) 第1報の常温試験の結果とは異り, 高温の場合に鉄に対する亜鉛の表面積を  $1/\epsilon_0$  以上にしなければならない。

## 6 結 言

実験結果を要約すると次のようである。

(1) 浄化下水は陰極防蝕法を実施するにただけの電解質成分を含有するので, 浄化下水中の鉄を陰極防蝕法による被防蝕対象物として考えることが出来る。

(2) 臨界濃度以上の石鹼水中で鉄は殆んど腐蝕しなくなる。 $0.1\sim 1.0\%$  石鹼水を1~5回塗布し乾燥した鉄は未塗布の鉄に較べ浄化下水中で発錆時間が2~3倍も長くなる。

(3) dryer 表面に石鹼水を噴射しておけば湿式部では腐蝕抑制剤として, また乾燥部では保護作用をもつ皮膜となつて防蝕に役立つ。

(4) 鉄表面積の  $1/50\sim 1/200$  に相当する亜鉛を適当な距離で鉄に結線しておくだけで鉄は完全に防蝕される。浄化下水の温度が高いほど亜鉛の表面積は大きくしなければならない。

(5) スケールの生成によりその後の鉄の腐蝕は著しく阻止される。

(6) 蒸留水中の鉄を陰極的に防蝕することは不可能である。水道水, 堀井水中の鉄は陰極防蝕法の適用により浸漬自然腐蝕の場合の約  $1/2$  に腐蝕をとどめ得る。

(7) 鉄は浄化下水の温度が  $80\sim 90^{\circ}\text{C}$  のときに最もよく腐蝕し, 温度がそれ以上になると腐蝕は小さくなる。

(8) dryer の防蝕には石鹼水と陰極防蝕法を適用して併用の効果を計ることが好ましいと考えられる。

## 参 考 文 献

- (1) 安房, “水による金属の腐蝕と防蝕” 23
- (2) 安房, 千住製紙株式会社報告, 1
- (3) 遠藤, 鉄鋼の腐蝕と防蝕の研究, 73, 104
- (4) Wied Ann., 68 (1899) 504
- (5) Ber. Chem. Ges., 24 (1891) 3602



昭和32年12月25日印刷

昭和32年12月30日発行

発行者

日本大学工学研究所  
東京都千代田区神田駿河台1丁目8番地  
電話東京(29) 7711—7719

Published by: The Research Institute of  
Technology, Nihon University.  
Address: No. 8, 1-Chome, Surugadai,  
Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

印刷所

株式会社 国際文献印刷社  
東京都千代田区富士見町1丁目10番地

印刷者

笠井 康 頼  
東京都千代田区富士見町1丁目10番地

(非 売 品)



